

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**SLEDOVÁNÍ ZMĚN ZÁPORNÉ HMOTY OLOVĚNÉHO
AKUMULÁTORU POMOCÍ KONFOKÁLNÍHO
MIKROSKOPU V PRŮBĚHU CYKLOVÁNÍ**

MONITORING OF ELECTRODE CHANGES OF NEGATIVE ELECTRODE FOR LEAD-ACID BATTERIES BY
OPERANDO CONFOCAL MICROSCOPY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Hana Hálová

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

BRNO 2021

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Hana Hálová

ID: 209377

Ročník: 3

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Sledování změn záporné hmoty olověného akumulátoru pomocí konfokálního mikroskopu v průběhu cyklování

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Navrhněte a připravte zápornou elektrodu pro olověný akumulátor přizpůsobenou elektrochemické in-situ měřicí cele. Provedte hluboké vybíjení a PSoC cyklování a sledujte změny morfologie povrchu elektrody. Sestavte videa probíhajících změn. Získané výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 29.1.2021

Termín odevzdání: 3.6.2021

Vedoucí práce: Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na pozorování záporné elektrody olověného akumulátoru v průběhu cyklování pomocí laserové konfokální mikroskopie. Povrchové změny elektrod jsou vyhodnocovány jak při hlubokém cyklování, tak při PSoC (režimu částečného nabití) cyklování. Díky dlouhodobému setrvávání v tomto částečně nabitém stavu dochází k rozsáhlé degradaci záporné elektrody – zejména důsledkem nevratné sulfatace. Rychlost sulfatace může být ovlivněna určitými aditivami záporné aktivní hmoty. Aktivní hmota byla nejprve zkoumána elektronovým mikroskopem a rentgenovým difraktometrem. Samotný růst krystalů během cyklování byl sledován pomocí konfokálního mikroskopu Olympus Lext OLS4100.

Klíčová slova

Olověný akumulátor, záporná elektroda, režim částečného nabití, PSoC, předčasná ztráta kapacity (PCL), degradační mechanismy, životnost olověného akumulátoru, uhlík, síran olovnatý (PbSO_4), konfokální laserová mikroskopie

Abstract

The thesis is focused on the laser microscopy observation of the negative electrode for lead-acid batteries during their cycling. The surface changes are evaluated during both deep cycling and PSoC (Partial State of Charge) cycling. The mode leads to gradual degradation of the negative electrode – mostly because of irreversible sulfation. The speed of the sulfation can be influenced by additives of the negative active mass added already during production process. The active mass was firstly examined by electron microscope and X-ray diffractometer. The crystal growth during cycling was observed using confocal microscope Olympus Lext OLS4100.

Keywords

Lead-Acid batteries, negative electrode, Partial State of Charge, PSoC, Premature Capacity Loss (PCL), degradation mechanisms, lifespan, carbon, lead sulfate, confocal laser microscopy

Bibliografická citace

HÁLOVÁ, H. *Sledování změn záporné hmoty olověného akumulátoru pomocí konfokálního mikroskopu v průběhu cyklování*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134692>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ladislav Chladil.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>Hana Hálová</i>
VUT ID studenta:	<i>209377</i>
Typ práce:	<i>Bakalářská práce</i>
Akademický rok:	<i>2020/21</i>
Téma závěrečné práce:	<i>Sledování změn záporné hmoty olověného akumulátoru pomocí konfokálního mikroskopu v průběhu cyklování</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 30. května 2021

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ladislavu Chladilovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Děkuji také Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí nezbytného vybavení, materiálu a prostoru pro realizaci experimentů.

V Brně dne: 30. května 2021

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	8
SEZNAM TABULEK.....	10
ÚVOD	11
1. OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY	12
1.1 HISTORIE OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU.....	12
1.2 ROZDĚLENÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ DLE VYUŽITÍ.....	13
1.2.1 Startovací akumulátory.....	13
1.2.2 Staniční akumulátory	13
1.2.3 Trakční akumulátory.....	14
1.2.4 Akumulátory provozované v PSoC režimu	14
1.3 ROZDĚLENÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ DLE POUŽITÉ TECHNOLOGIE	14
1.3.1 Akumulátor se zaplavenými elektrodami (Flooded batteries).....	14
1.3.2 VRLA akumulátory.....	14
1.4 PRINCIP OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	15
1.5 KONSTRUKCE OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ.....	18
1.5.1 Elektrody.....	18
1.5.2 Separátor	18
1.5.3 Elektrolyt.....	19
1.6 ŽIVOTNOST AKUMULÁTORU A DEGRADAČNÍ MECHANISMY.....	19
1.6.1 Degradace děje a jejich příčiny.....	20
1.6.2 Předčasná ztráta kapacity (Premature Capacity Loss)	22
1.7 VLIV ADITIV ZÁPORNÝCH ELEKTROD OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	23
1.7.1 Uhlík.....	23
1.7.2 Síran barnatý ($BaSO_4$)	26
1.7.3 Lignosulfáty	27
1.7.4 Další aditiva záporné aktivní hmoty	27
1.8 MOŽNOSTI SLEDOVÁNÍ PROCESŮ NA ELEKTRODÁCH	28
1.8.1 Rentgenová difrakce XRD.....	29
1.8.2 Mikroskopie atomárních sil – AFM	30
1.8.3 Konfokální mikroskopie CLSM.....	31
2. PŘÍPRAVA EXPERIMENTU	32
2.1 PŘÍPRAVA ELEKTROD	34
3. POZOROVÁNÍ ZMĚN ZÁPORNÉ AKTIVNÍ HMOTY V PRŮBĚHU CYKLOVÁNÍ	37
3.1 CHARAKTERISTIKA I. VERZE PRACOVNÍ ELEKTRODY.....	37
3.2 CHARAKTERISTIKA PRACOVNÍ ELEKTRODY, BEZ KONTAKTU S PITNOU VODOU	41
3.3 FORMOVÁNÍ ZÁPORNÉ ELEKTRODY	43
3.4 HLUBOKÉ CYKLOVÁNÍ	46
3.5 PSoC CYKLY.....	52
3.6 DESULFATAČNÍ ELEKTRODY	53
3.7 HLUBOKÉ CYKLOVÁNÍ II.	55
4. ZÁVĚR.....	57
LITERATURA.....	59
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	62

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1 Vybíjecí a nabíjecí proces olověného článku [6]	17
1.2 Průběh změny kapacity záporné (-) a kladné (+) elektrody v závislosti na počtech cyklů [9].....	20
1.3 Průběh kapacity na počtu cyklů olověného akumulátoru a vliv PCL efektů [2]	23
1.4 Závislost počtu cyklů na množství uhlíkového aditiva, PSoC režim 1. cyklus [1]	24
1.5 Vliv aktivovaného uhlíku a, b) AC1 a c,d) MWV na počet dokončených cyklů a průběh kapacit po tři po sobě jdoucí sady cyklů PSoC [1]	25
1.6 Počet dokončených cyklů v PSoC režimu v závislosti na obsahu aditiva BaSO ₄ v aktivní hmotě záporné elektrody [1]	26
1.7 Rozptyl RTG záření na krystalové mřížce – grafické znázornění Braggovy rovnice [15]	29
1.8 Závislost meziatomových sil na vzdálenosti hrotu od vzorku [16].	30
2.1 Nákres hermeticky uzavřené cely [22]	32
2.2 Nákres rozložené elektrochemické cely [23]	33
2.3 Ukázka skládání elektrochemické cely	33
2.4 Řez olověným článkem, verze pracovní elektrody I.	34
2.5 Příprava pracovní elektrody s otvory (vlevo, uprostřed) a proti-elektrody (vpravo)	35
2.6 Postup přípravy záporné elektrody – olověný plech s vytvrzeným lepidlem a otvory (vlevo), s nanesenou aktivní hmotou (vpravo). Verze pracovních elektrod I.	35
2.7 Uložení pracovní elektrody č. 1 v elektrochemické cele. Verze pracovních elektrod I.	36
2.8 Připravené měřicí pracoviště (vlevo), detail upevněné elektrochemické cely v konfokálním mikroskopu (vpravo)	36
3.1 SEM snímky povrchu aktivní hmoty záporné elektrody po procesu zrání, SEM MAG: 1.00 kx (vlevo), 5.00 kx (vpravo).....	37
3.2 SEM snímky povrchu aktivní hmoty záporné elektrody po procesu zrání, SEM MAG: 10.1 kx	38
3.3 Vybraná oblast pro prvkovou analýzu (vlevo), barevné odlišení povrchu aktivní hmoty záporné elektrody dle přítomnosti vybraného prvku – uhlík (vpravo).....	39
3.4 Barevné odlišení povrchu aktivní hmoty záporné elektrody dle přítomnosti vybraného prvku – olovo (vlevo), vápník (vpravo).....	39
3.5 Difraktogram záporné AH, bez elektrolytu.....	40
3.6 SEM snímky povrchu aktivní hmoty záporné elektrody, verze III, po procesu zrání, SEM MAG: 1.00 kx (vlevo), 5.00 kx (vpravo).....	41
3.7 SEM snímky povrchu aktivní hmoty záporné elektrody, verze III, po procesu zrání, SEM MAG: 10.00 kx.....	42
3.8 EDS povrchu záporné aktivní hmoty	42
3.9 Průřez olověným článkem, II. verze pracovních elektrod.....	43
3.10 Pracovní elektroda č. 2, II. verze (vlevo). Uložení pracovní elektrody v in-situ (uprostřed), výměna proti-elektrody (vpravo)	43
3.11 Průřez optimalizovaným článkem, pracovní elektroda verze III.....	44
3.12 Příprava pracovní elektrody, verze III. Předloha (vlevo), kruhový olověný disk (uprostřed), potažená pracovní elektroda s vyvrtaným otvorem a výřezem pro nakontaktování (vpravo)	44
3.13 Pracovní elektroda č. 6 s aktivní hmotou, III. verze (vlevo), uložení pracovní elektrody v in-situ (vpravo).....	45
3.14 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody před formováním. Barevný snímek povrchu (vlevo), laserový snímek (vpravo). Pořízeno konfokálním mikroskopem, zvětšení objektivu 10.	45
3.15 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody po ukončení formování. Barevný snímek povrchu (vlevo), laserový snímek (vpravo).	46
3.16 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody na počátku hlubokých cyklů. Zvětšení objektivu 100.	47

3.17	Potenciál záporné elektrody v průběhu prvotního cyklování. Vztaženo k ref. kadmiové elektrodě.	48
3.18	Povrch aktivní hmoty při dosažení prvního vybíjecího maxima záporné elektrody s vyznačenými místy, kde docházelo k začínající tvorbě síranových krystalů (vlevo), detail krystalu č.1 (vpravo).	49
3.19	Povrch aktivní hmoty při dosažení prvního vybíjecího maxima záporné elektrody (vlevo), po dosažení maximální nabíjecí meze (vpravo). Zvětšení objektivu 100.	49
3.20	Povrch aktivní hmoty při dosažení pátého nabíjecího maxima záporné elektrody (vlevo) a následné dosažení maximální vybíjecí meze (vpravo). Zvětšení objektivu 100.	50
3.21	Velikost krystalu č.1 v průběhu cyklování (po dosažení 2. nabíjecího maxima), průběh potenciálu záporné elektrody vs Cd_{REF} a proudu.	50
3.22	Potenciál záporné elektrody v průběhu hlubokých cyklů. Vztaženo k ref. kadmiové elektrodě.	51
3.23	Povrch aktivní hmoty záporné elektrody v průběhu 15. hlubokého cyklu v průběhu vybíjení elektrody s patrnou změnou výškových poměrů krystalu.	52
3.24	Povrch aktivní hmoty záporné elektrody při započetí PSoC série (vlevo) a bezprostředně po ukončení (vpravo).	53
3.25	Povrch aktivní hmoty záporné elektrody v krajní oblasti po udržování nabíjecího potenciálu 0 V vs Cd_{REF} . Zvětšení objektivu 20.	54
3.26	Povrch aktivní hmoty záporné elektrody v krajní oblasti po udržování nabíjecího potenciálu 0 V vs Cd_{REF} (vlevo), ve středu průchodu (vpravo). Zvětšení objektivu 100.	54
3.27	Povrch aktivní hmoty záporné elektrody v krajní oblasti po udržování nabíjecího potenciálu -0,05 V vs Cd_{REF} (vlevo), ve středu průchodu (vpravo). Zvětšení objektivu 100.	55
3.28	Povrch aktivní hmoty po ukončení série hlubokých cyklů při maximálním nabíjecím potenciálu záporné elektrody ve středu průchodu (vlevo) a v krajní oblasti elektrody (vpravo).	56

SEZNAM TABULEK

2.1 Hmotnostní charakteristika I. verze záporných elektrod v průběhu jejich přípravy	35
3.1 Identifikované sloučeniny záporné aktivní hmoty	40
3.2 Hmotnostní charakteristika III. verze záporných elektrod v průběhu přípravy	45

ÚVOD

Přestože jsou olověné akumulátory známy již více než 150 let, dochází k jejich neustálému vývoji z důvodu výskytu nových problémů způsobených dalšími oblastmi využití a prodlužováním celkové životnosti akumulátorů. Aktuální vývoj olověných akumulátorů se týká především optimalizace pro hybridní vozidla, kde vlivem dlouhodobého setrvávání akumulátorů pouze v částečně nabitém stavu (mezi 40 – 60 % celkové kapacity) dochází k nevratné sulfataci.

Za normálních podmínek dochází v olověném akumulátoru k vratné sulfataci – vzniklé krystalky síranu olovnatého se při nabíjení snadno rozkládají na původní aktivní materiály elektrod a ionty kyseliny sírové. Vlivem setrvávání článku pouze v částečně nabitém stavu ovšem nedochází k dostatečnému rozpouštění krystalů při nabíjení, a jelikož dochází k přednostnímu ukládání síranu na již dříve vzniklé krystalky, dochází časem k jejich růstu. Vzniklá vrstva velkých krystalů ucpává póry v aktivních hmotách a snižuje účinnou plochu elektrod – postupně dochází jak ke snížení kapacity akumulátoru, tak ke zvýšení vnitřního odporu a namáhání článků, což má za následek postupné roztahování mřížek elektrod.

Rychlost sulfatace může být do jisté míry ovlivněna aditivami přidávaných do záporné hmoty – využití např. BaSO_4 , lignosulfátů, TiO_2 či uhlíku. Tyto aditiva mají určitý pozitivní vliv na snížení velikosti a následný růst krystalů, ale zároveň mohou vést k intenzivnějšímu vývoji vodíku na elektrodě během nabíjení a tím ovlivňovat plynování článku a ztrátu vody.

Aby mohlo dojít k určitému omezení rychlosti sulfatace, je důležité se zaměřit a porozumět samotnému vývoji krystalů síranu, jak při hlubokém cyklování, tak při PSoC režimu. Z hlediska podmínek experimentu se v tomto směru nabízí využití konfokálního mikroskopu, pomocí kterého může být povrch záporné aktivní hmoty nepřetržitě sledován s rozlišovací schopností teoreticky až 120 nm. Pomocí postupného laserového snímání dochází při každém snímku k postupnému skenování reliéfu a vytvoření realistických snímků záporné elektrody uložené v in-situ měřící cele.

1. OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Olověný akumulátor má pro své vlastnosti stále široké uplatnění napříč obory. Je stále považován za nejpoužívanější sekundární elektrochemický zdroj proudu. Za hlavní výhodu lze považovat schopnost dodávat vysoké rázové proudy, ale také nízkou cenu. Nevýhodou u olověných akumulátorů je pak především nízká specifická energie, která dosahuje pouze 30 - 40 Wh·kg⁻¹ [1], díky čemuž baterie nabývá na hmotnosti a objemu, ale také ekologie a omezená životnost.[11].

1.1 Historie olověného akumulátoru

Historie prvních elektrochemických článků sahá až do roku 1800, kdy Alessandro Volta, italský fyzik, sestrojil první chemický zdroj elektrického proudu – Voltův sloup, prototyp primárního galvanického článku.

Účinky stejnosměrného elektrického proudu na olovo se zabývali již v první polovině 19. století fyzikové Kästner, Nobili, Schönbein, či Wheatstone. Princip olověného akumulátoru poprvé popsal německý fyzik Wilhelm Sinstenden v roce 1854. O konstrukci prvního olověného akumulátoru se však zasloužil francouzský fyzik Gaston Planté v roce 1859. Tento článek se skládal ze dvou totožných olověných desek oddělených plátěným separátorem a ponořených v roztoku kyseliny sírové. V roce 1877 pak představil veřejnosti Rheostatický stroj (Rheostatic machine) sestrojený z 80 kondenzátorů a 800 olověných článků (1600 V), který dosahoval napětí až 200 000 V [1].

Během 20. století docházelo ke snahám vytvořit bezúdržbový olověný akumulátor. Problémem, který bylo zapotřebí překonat, byla například výrazná ztráta vody během exploatace akumulátoru. Tento jev byl urychlen přítomností antimonu, který při korozi kladné mřížky difundoval do elektrolytu a následně se v kovové formě usazoval na záporných elektrodách. K vývoji vodíku na antimonu dochází zejména na nižším potenciálu, a kvůli značné ztrátě vody muselo docházet k jejímu periodickému dolévání. Slitina s antimonem byla v průběhu 20. století nahrazena slitinou Pb-Ca a později také Pb-Ca-Sn.

V roce 1957 představil Otto Jache Von Sonnenschein gelový elektrolyt a patentoval uzavřený olověný akumulátor (sealed lead-acid battery), načež navázali v roce 1967 Donald McClelland a John Devitt. McClelland a Devitt uvedli akumulátor s elektrolytem nasáknutým v AGM separátoru, který usnadňoval přesun kyslíku až k záporné elektrodě a zároveň umožnil kyslíkový cyklus. Tento typ bezúdržbového akumulátoru je znám pod typem VRLA (více o VRLA akumulátorech v kapitole 1.3.2).

S nástupem olověných slitin s vápníkem došlo k objevení problémů s předčasnou ztrátou kapacity. Životnost těchto akumulátorů dramaticky poklesla až na pouhých 20 –

25 cyklů. Tento jev byl nejprve pojmenován jako efekt vzniklý nepřítomností cínu a následně jako první PCL efekt. Další problém se objevil v případě soudržnosti aktivní hmoty – PCL 2 (více o PCL jevech v kapitole 1.6.2).

Ve druhé polovině 20. století došlo k nahrazení dřevěných separátorů polymery, díky čemuž docházelo opětovně k poklesu kapacity. Tento pokles byl způsoben zápornou elektrodou, kdy u dřevěných separátorů docházelo k uvolňování lignosulfátů, jejichž pronikáním do elektrolytu docházelo ke zpomalení tvorby souvislé pasivující PbSO_4 vrstvy, která má negativní vliv na kapacitu akumulátoru, zejména při nízkých teplotách. Pro odstranění tohoto problému se začaly lignosulfáty do záporné aktivní hmoty přidávat v procesu výroby [1] [12].

V současné době, i po několika stoletích vývoje, není vývoj olověných akumulátorů ukončen. Aktuální vývoj se týká především optimalizací olověného akumulátoru pro hybridní vozidla. Problémy u HEV souvisí zejména se zápornou elektrodou, kde dochází k sulfataci vlivem PSoC režimu, kdy akumulátor pracuje ve stavu nabití pouze 40 – 60 % své celkové kapacity, čímž je zaručeno efektivní přijímání náboje i při velkém nabíjecím proudu [1].

1.2 Rozdělení olověných akumulátorů dle využití

1.2.1 Startovací akumulátory

Jsou často využívány jako zdroj pro startování zážehových a vznětových motorů. S akumulátory tohoto druhu se setkáme v automobilovém průmyslu, letectví a lodní dopravě. Důležitou vlastností olověných akumulátorů je schopnost dodat v krátký časový okamžik velmi vysoké hodnoty proudů k nastartování motoru.

Tyto akumulátory za normálních podmínek pracují ve vyrovňovacím režimu – po vybití malé části kapacity potřebné k nastartování motoru se baterie opět dobije provozem vozidla pomocí dobíjecí sestavy. Samovybitím ztrácí klasický olověný akumulátor celý náboj asi za 3 měsíce – v případech kde lze očekávat delší skladování se akumulátory dodávají v suchém stavu [2] [9].

1.2.2 Staniční akumulátory

Staniční akumulátory slouží jako zdroje nouzového napájení při přerušení dodávky elektrické energie. Baterií se využívá v energetice, železniční dopravě, operačních sálech nemocnic, bankách či počítačových systémech. Jelikož se tohoto typu akumulátorů využívá tam, kde by přerušení dodávky elektrické energie mohlo způsobit havárie, je vyžadována jejich vysoká provozní spolehlivost a dlouhá životnost, která může být i více než 20 let.

Staniční akumulátory se vyrábí v rozsahu kapacit od 1 Ah do 10 000 Ah a podstatou montáže je sériové nebo sério-paralelní spojování jednotlivých článků [9].

1.2.3 Trakční akumulátory

Využívají se jako zdroj elektrické energie k pohánění elektrických vozidel – např. invalidních vozíků, elektrických skútrů, či elektromobilů a elektrobuseů.

Kladné elektrody se vyrábí ve dvou provedeních – s trubkovými nebo mřížkovými elektrodami. Nejčastější používané jsou akumulátory s trubkovými kladnými elektrodami, které dosahují více jak 1000 nabíjecích cyklů než kapacita poklesne na 80 %. Mřížkové elektrody se konstrukcí podobají mřížkovým elektrodám startovacích akumulátorů, ale liší se větší plochou a až dvojnásobnou tloušťkou. Tento typ elektrod je levnější, ale v porovnání s trubkovými elektrodami má menší životnost [9] [10].

1.2.4 Akumulátory provozované v PSoC režimu

Tento typ akumulátorů je nejčastěji zmiňovaný v souvislosti s hybridními elektrickými vozidly (HEV), ale také v akumulacích jednotkách pro systémy vzdálené dodávky energie [2]. Režim částečného nabití, PSoC, z anglického *Partial State of Charge*, probíhá ve čtyřech stavech – nabíjení, stání, vybíjení, stání, přičemž samotný akumulátor pracuje ve stavu nabití 40 – 60 % své celkové kapacity, aby docházelo k efektivnímu přijímání náboje i při velkém nabíjecím proudu [1] [12].

1.3 Rozdělení olověných akumulátorů dle použité technologie

1.3.1 Akumulátor se zaplavenými elektrodami (*Flooded batteries*)

Tento typ baterií má obě elektrody ponořené do elektrolytu. Vodík spolu s kyslíkem vzniklý při nabíjení akumulátoru uniká volně do atmosféry a dochází tedy k poklesu množství elektrolytu. Pro prodloužení životnosti akumulátoru je zapotřebí údržby v podobě dolévání destilované vody. Díky této skutečnosti je nevhodné baterie s elektrolytem dlouhodobě skladovat [2] [9].

1.3.2 VRLA akumulátory

VRLA akumulátory (z anglického *Valve Regulated Lead Acid*), bezúdržbové akumulátory, z velké části nahradily akumulátory se zaplavenými elektrodami, jejichž provoz sebou nesl mnohé nevýhody. Oproti akumulátorům se zaplavenými elektrodami neobsahují elektrolyt v kapalném skupenství a mohou být použity téměř v libovolné poloze.

Při překročení mezního tlaku plynu uvnitř akumulátoru je možné přebytečné množství plynu uvolnit do okolí přes přetlakový ventil (přičemž účinnost rekombinace kyslíku

a vodíku je vyšší než 95 %). Tento ventil je nesnímatelný, proto není možné elektrolyt dolévat a předpokladem tohoto akumulátoru tedy je, že náplň elektrolytu vydrží po celou dobu životnosti akumulátoru.

Dle způsobu znehybnění elektrolytu můžeme VRLA akumulátory dělit na dvě skupiny – gelové a AGM [1] [5] [9] [11].

Akumulátory AGM (*Absorbed Glass Matt*)

AGM akumulátory obsahují elektrolyt nasáknutý v separátorech ze skleněných mikrovláken a v hmotách elektrod. Póry mezi skleněnými vlákny umožňují pohyb kyslíku vzniklého na kladné elektrodě směrem k záporné elektrodě. Zde se kyslík váže na aktivní hmotu, porézní olovo, za vzniku oxidu olovnatého (PbO). Oxid olovnatý nadále reaguje s ionty kyseliny sírové a umožňuje vznik síranu olovnatého PbSO_4 . Současně malé množství vodíku vyvíjeného při nabíjení na záporné elektrodě rekombinuje s kyslíkem zpět na vodu.

Mezi výhody AGM akumulátorů oproti gelovým patří menší vnitřní odpor (umožňující vyšší vybíjecí proudy). Životnost AGM akumulátorů dosahuje 5 až 12 let [9] [11] [17] [19].

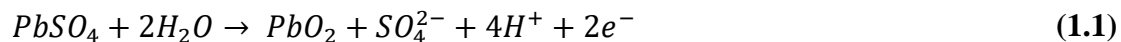
Gelové akumulátory

Elektrolyt je u gelových akumulátorů vázán v tixotropním křemičitém gelu (SiO_2). V gelu se během nabíjení vytvoří kanálky, kterým difunduje vznikající kyslík k záporné elektrodě, kde se váže na aktivní hmotu za vzniku oxidu olovnatého (stejně chemické reakce jako v případě AGM akumulátorů). Životnost gelových akumulátorů dosahuje 15 až 18 let [9] [18] [20].

1.4 Princip olověných akumulátorů

Ponoříme-li dvě olověné destičky do zředěné kyseliny sírové, dochází ve vodném roztoku k disociaci kyseliny sírové H_2SO_4 na anionty SO_4^{2-} , HSO_4^- a kationty H^+ . Z olověných destiček se uvolňují dvojmocné kationty olova Pb^{2+} a destičky získávají stejný záporný náboj. V blízkosti destiček se kationty olova a anionty SO_4^{2-} slučují za vzniku síranu olovnatého PbSO_4 , jehož vrstva se vytvoří na obou destičkách. Elektrické napětí takto vzniklého článku je nulové, a aby došlo k nabití akumulátoru, je zapotřebí připojit k oběma olověným destičkám stejnosměrné napětí – díky tomuto zdroji stejnosměrného napětí dochází k elektrolýze. Kationty H^+ se začnou pohybovat k destičce záporné polarity (katodě) a anionty SO_4^{2-} , HSO_4^- ke kladné elektrodě (anodě) [2] [9].

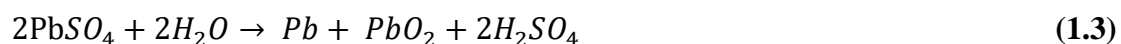
Na **kladné elektrodě** dochází k reakci síranu olovnatého $PbSO_4$ a molekul vody za vzniku oxidu olovičitého:



a na **záporné elektrodě** vzniká olovo a síranový anion



Celková reakce v akumulátoru na obou elektrodách je při nabíjení



Potenciál vzniklého článku se běžně pohybuje od 2,0 do 2,15 V a je dán rozdílem vzniklého potenciálu kladné a záporné elektrody.

Při nabíjení se v roztoku vytvářejí stále další molekuly kyseliny sírové, přičemž dochází k houstnutí elektrolytu (zvětšuje se podíl kyseliny sírové vůči vodě, která má menší hustotu než H_2SO_4). Po ukončení nabíjení je záporná elektroda potažena vrstvou šedého houbovitého olova a kladná elektroda vrstvou červenohnědého oxidu olovičitého (modifikace α , β) [1] [5] [9].

Nabíjení akumulátoru probíhá ve třech etapách (viz Obrázek 1.1). Během první etapy dochází po připojení napájecího zdroje ke strmému nárůstu až k 2,2 V. Tento nárůst je vyvolán rychlou tvorbou molekul H_2SO_4 v pórech olovených desek. Zároveň dochází ke zvýšení hustoty elektrolytu z 0,95 až na 1,15 g/cm³.

Ve druhé etapě napětí vzrůstá již pozvolně – od počátečních 2,2 V na začátku etapy dochází ke vzrůstu na 2,4 V. Současně dochází k opětovnému vzrůstu hustoty až na 1,25 g/cm³. V tomto kroku je již článek téměř nabit, a pokud nedojde v této fázi k odpojení napájecího zdroje, dochází kromě rozkladu síranu $PbSO_4$ také k rozkladu vody a rozsáhlejšímu plynování článku.

Po ukončení rozkladu síranu dosáhne napětí článku až k hodnotám 2,7 - 2,8 V. V této třetí fázi dochází již pouze ke spotřebě dodávané energie na elektrolýzu vody – napětí článku se již výrazně nezvyšuje, za to dochází k velké tvorbě plynů [1] [2]. Je-li olovený článek nabit přibližně na 85 – 90 %, klesá postupně s dalším nabíjením účinnost celého procesu. Na elektrodách při spotřebě většiny síranu olovnatého dochází k velké tvorbě plynů – na záporné elektrodě dochází k vývinu vodíku (1.4) a na kladné elektrodě k uvolňování kyslíku (1.5), přičemž souhrnnou reakcí je elektrolýza vody [2] [4] [5] [9].

Reakce na **záporné elektrodě** při **přebíjení**:



Reakce na **kladné elektrodě** při **přebíjení**:

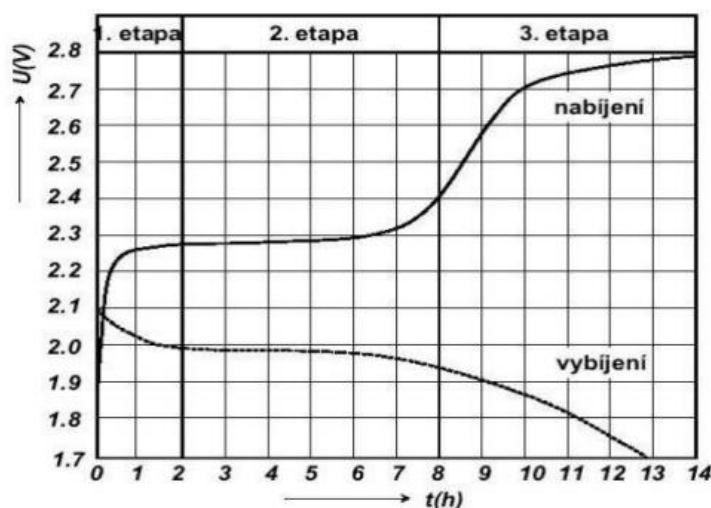


Přičemž souhrnnou reakcí je **elektrolýza vody**:



Během vybíjení olověného akumulátoru dochází k reakcím opačným než při nabíjení. Aktivní hmota (oxid olovičitý na kladné elektrodě a houbovitě olovo na záporné) reaguje s kyselinou sírovou za vzniku nevodivého síranu olovnatého, přičemž elektrolyt opětovně řídne. [2] [9]

Vybíjecí proces probíhá až na hodnotu konečného vybíjecího napětí – případné hluboké vybití má za následek rychlou sulfataci elektrod, což snižuje kapacitu a životnost akumulátoru. Vnitřní odpor vybitého olověného akumulátoru je asi dvakrát vyšší než vnitřní odpor akumulátoru nabitého [8].



Obrázek 1.1 Vybíjecí a nabíjecí proces olověného článku [6]

1.5 Konstrukce olověných akumulátorů

Konstrukce olověných akumulátorů se odvíjí od jeho použití. Základní části olověného akumulátoru nezbytné pro jeho funkci jsou elektrody, separátor, elektrolyt a také nádoba s víkem a větracími otvory.

1.5.1 Elektrody

Elektroda olověného akumulátoru je tvořena dvěma základními částmi – mřížkou a aktivní hmotou.

Nosnou část elektrody tvoří mřížka, která musí být dostatečně mechanicky odolná, přičemž u kladné elektrody je důležitá také určitá odolnost vůči oxidaci (korozi). Mřížky bývají vyrobeny ze slitin olova (čisté olovo není vhodné kvůli své měkkosti) – využití především slitin s vápníkem (Pb-Ca) či kadmíem (Cd). Odolnost vůči korozi a mechanickou pevnost pak zvyšují speciální aditiva jako Sn, Sb, Cd a Se.

Na mřížku kladné elektrody je přichycena aktivní hmota z oxidu olovičitého (PbO_2) a na záporné elektrodě houbovitě olovo. Pro zvýšení životnosti dochází u záporných elektrod k zavádění expandérů, které zpomalují degradaci a zabraňují zhroucení mřížek elektrod. [1] [9]

1.5.2 Separátor

Hlavním úkolem separátoru je zabránění přímého styku kladné a záporné elektrody. Zároveň však musí umožnit co nejlepší průchod iontů, klást minimální elektrický odpor a zabránovat průchodu kovů a částic aktivní hmoty mezi elektrodami opačné polarity. Separátory tvarem připomínají list papíru, či obálku (do které se vkládá kladná elektroda).

Nízkou cenou, ale krátkou životností se vyznačují **separátory** vyrobené z **celulózy**. Tyto separátory bývají pro zvýšení chemické odolnosti impregnované pryskyřicemi. Výhodou kromě nízkých pořizovacích nákladů je relativně malý elektrický odpor a také dobrá průchodnost iontů. Velikost pórů celulózových separátorů dosahuje 20 – 30 μm .

Výhodou **mikroporézních separátorů** je především dlouhá životnost. Bývají zhotoveny například z PVC, pryže, nebo vysokomolekulárního polyetylénu. Díky malé velikosti pórů dochází k zamezení průchodu částic kovů a aktivní hmoty mezi elektrodami opačných polarit. Velikost těchto pórů se pohybuje od 0,03 do 5 μm .

Separátory ze skelných vláken, též AGM separátory, jsou vhodné pro články, kdy se předpokládá vysoká rychlost vybíjení. Stejně jako mikroporézní separátory slouží ke zvýšení životnosti. Průměr skelných vláken se pohybuje od 0,5 do 5 μm a díky vysoké pórovitosti se vyznačují velmi malým elektrickým odporem. Nevýhodou AGM separátorů je nedostatečné zabránění expanzi aktivní hmoty [9].

1.5.3 Elektrolyt

Elektrolyt u olověných akumulátorů je tvořen kyselinou sírovou zředěnou destilovanou vodou. Kyselina sírová je částečně disociována na síranové anionty a na vodíkové kationty (dle rovnice (1.7) a (1.8)).



Koncentrace elektrolytu souvisí se stavem nabití akumulátoru – v nabitém stavu je obsah kyseliny sírové 28 – 40 % a při vybíjení se podíl snižuje až na 12 – 24 % (více o nabíjecím procesu a chemických reakcích v kapitole 1.4). Při vyšší koncentraci kyseliny sírové dochází ve zvýšené míře k pasivaci a sulfataci elektrod, či samovybíjení. Správně nabitý akumulátor může bez problémů fungovat i v teplotách do – 40 °C, kdežto vybitý akumulátor zamrzá již při teplotách blízkých bodu mrazu.

Elektrolyt může být zahuštěn do podoby gelu, nebo může být také kompletně nasáknut v separátorech.

Kyselina sírová zůstává v akumulátoru po celou dobu jeho životnosti, při běžném úbytku elektrolytu dochází pouze k doplňování destilované vody a k přilévání kyseliny sírové dochází pouze při nepřirozeném úbytku elektrolytu – např. při částečném vylití [2] [9].

1.6 Životnost akumulátoru a degradační mechanismy

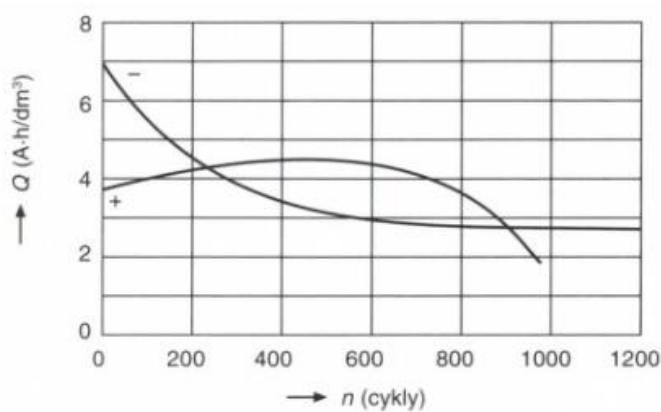
Životnost akumulátorů je dána jak konstrukcí, tak samotnými provozními podmínkami – teplotou prostředí, způsobem nabíjení a provozem. U trvale dobíjených akumulátorů se udává v letech, v případě cyklického provozu se udává počet cyklů a u startovacích baterií je životnost dána v počtu startů.

Mechanismy způsobující stárnutí akumulátorů jsou provázané – například koroze mřížky kladné elektrody má za následek zvýšení vnitřního odporu, což může mít vliv na nabíjení částí elektrod, a následně také k sulfataci. Dle způsobu využití akumulátoru dochází obvykle k převážení určitého degradačního mechanismu. U startovacích akumulátorů často dochází k ukončení života vlivem rozpadu nosné mřížky, zatímco VRLA akumulátory obvykle selhávají kvůli sulfataci záporné hmoty. Životnost staničních akumulátorů značně ovlivňuje koroze mřížky kladné elektrody. Vlivem různých degradačních mechanismů musí být olověné akumulátory optimalizovány dle konkrétního použití v dané aplikaci. [9]

Při uvedení do činnosti nedosahuje kapacita kladné elektrody 100 % - kapacita elektrod roste během provozu. Svého maxima dosahují v 1/3 až 1/2 životnosti a pak už

následuje její pozvolný pokles (rozdíl mezi kapacitou kladné a záporné elektrody v průběhu životnosti na Obrázku 1.2).

Koncem životnosti se rozumí pokles kapacity na 80 % (případně menší dle způsobu využití) jmenovité hodnoty. Během provozu bývá životnost akumulátorů zkrácena například přebíjením a hlubokým vybíjením, nabíjením velkými proudy, vysokou provozní teplotou, velkou hustotou elektrolytu, poklesem hladiny pod horní rámy elektrod, ale také nárazy, otřesy a vibracemi. Mezi projevy konce životnosti akumulátorů patří mimo jiné malá kapacita i po plném nabití, zvýšené samovybíjení, pokles hustoty elektrolytu [3] [9].



Obrázek 1.2 Průběh změny kapacity záporné (-) a kladné (+) elektrody v závislosti na počtech cyklů [9]

1.6.1 Degradační děje a jejich příčiny

Ztráta elektrolytu

Ztráta elektrolytu v akumulátoru má za následek snížení využívané plochy elektrod a zvýšení vnitřního odporu. Tento problém lze vyřešit, pokud to dovoluje konstrukce akumulátorů, doplněním destilované vody.

Stratifikace elektrolytu

Vlivem rozdílných hustot kyseliny sírové a vody (koncentrovaná kyselina sírová vznikající při nabíjení akumulátoru má téměř dvakrát vyšší hustotu než voda), dochází k postupnému klesání H_2SO_4 ke dnu a tedy i ke zvyšování její koncentrace zde. Koncentrovaná kyselina se difúzí rozptyluje, ale jelikož se jedná o pomalý proces, v horní části článku často není její dostatečné množství. Následkem toho dochází ke vzniku potenciálového rozdílu mezi různými částmi elektrod a díky tomu dochází k nabití horní

části elektrod více, než u spodní části, kterou se nemusí podařit kompletně nabít, což může vést k částečné sulfataci. Tento jev je významný především u elektrod vyšších než 25 cm [9] [17].

1.6.1.1 Kontaminace elektrolytu

Tento problém se týká především startovacích autobaterií. Neodborným zásahem obsluhy dochází k dolévání běžné vody místo vody destilované. Vlivem obsahu minerálů a nečistot obsažených v nedestilované vodě dochází ke zvýšení samovybíjení.

1.6.1.2 Samovybíjení

U akumulátorů činí denní ztráty samovybíjením asi 0,5 – 1 %. Baterie se zaplavenými elektrodami se samovolně zcela vybije přibližně do 6 – 9 měsíců. Na 80 % své kapacity klesne vlivem samovybíjení gelový akumulátor přibližně za 6 měsíců, AGM za 4 měsíce a akumulátor se zaplavenými elektrodami i za 2 měsíce (platí pro zcela odpojené akumulátory).

Proces může být urychlen např. vlivem vnějšího prostředí, nečistotami v doplňované vodě a elektrolytu. Rychlost samovybíjení výrazně roste s koncentrací elektrolytu, s vyšší teplotou a také společně se stárnutím akumulátoru. Akumulátory se také skladují a provozují v prostředí bez škodlivých plynů a par [2] [9].

1.6.1.3 Sulfatace

Pojem sulfatace je označení pro tvorbu síranu olovnatého vznikajícího při vybíjení akumulátoru reakcí iontů kyseliny sírové SO_4^{2-} s aktivní hmotou elektrod.

Za normálních podmínek dochází při vybíjení akumulátoru ke vratné sulfataci – vzniklé drobné krystalky síranu olovnatého se při nabíjení snadno rozkládají na původní aktivní materiály elektrod a ionty kyseliny sírové. Jelikož dochází přednostně k ukládání síranu na již vzniklé krystalky, dochází časem k jejich růstu. Vzniklá vrstva velkých krystalů ucpává póry v aktivních hmotách a snižuje účinnou plochu elektrod - dochází tedy ke snížení kapacity akumulátoru a současně ke zvýšení vnitřního odporu. Větší objem krystalů síranu oproti aktivní hmotě způsobuje namáhání článků – mřížky elektrod jsou roztahovány a trhají se.

K největší sulfataci dochází jak vlivem hlubokého vybíjení, tak nedostatečným nabíjením – velké krystaly PbSO_4 zůstávají neredukovány a při každém dalším vybíjení dále narůstají.

Mezi projevy nevratné sulfatace patří velmi nízké až žádné napětí akumulátoru, malá hustota elektrolytu, případně velký vnitřní elektrický odpor akumulátoru. Elektrody při sulfataci jsou tvrdé a křehké, přičemž dochází ke zvětšení jejich rozměrů, popraskání a deformaci [1] [9] [19]. Tento problém je také označován jako třetí PCL (Premature Capacity Loss) jev.

Aby se sulfataci předcházelo, přidávají se do záporné hmoty různá aditiva - například BaSO_4 , lignosulfáty, či uhlíkové saze. Přestože aditiva mohou mít kladný vliv na prodloužení životnosti z hlediska sulfatace, zároveň mohou vést mimo jiné k intenzivnějšímu vývoji vodíku na elektrodě během nabíjení a tím ovlivňovat plynování článku a ztrátu vody [1] [3] [9].

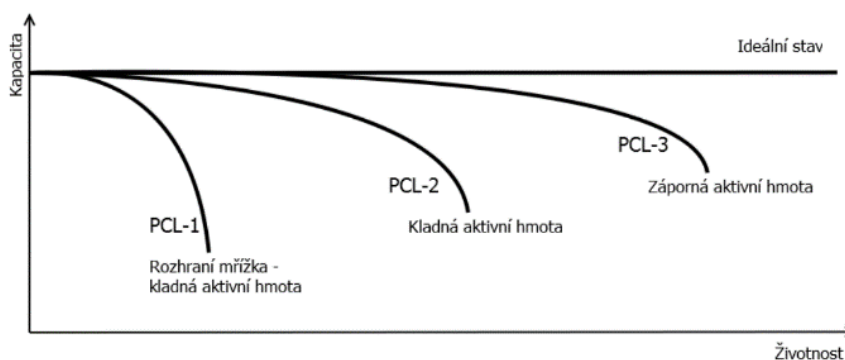
1.6.2 Předčasná ztráta kapacity (*Premature Capacity Loss*)

Olověné akumulátory podléhají mnoha degradačním mechanismům. Jedním z těchto degradačních mechanismů je předčasná ztráta kapacity, neboli PCL jev, kdy dochází k omezení schopnosti znovu se nabíjet. Bylo zjištěno, že PCL jev je výsledkem procesů probíhající na kladné bateriové straně, přesněji řečeno na rozhraní mřížka/kladná aktivní hmota (PCL-1) a nebo kladné aktivní hmotě (PCL-2), případně na záporné elektrodě (PCL-3) [1].

PCL-1: tento degradační mechanismus je způsoben vytvořením vysokoohmické pasivační vrstvy na rozhraní mřížky a aktivní hmoty. Během nabíjení, případně přebíjení baterie dochází k pronikání vzniklého kyslíku korozní vrstvou až do slitiny kolektoru, jehož povrch oxiduje na oxid olovnatý (PbO). Vzniklá vrstva PbO vytváří vysokoohmickou vrstvu. Díky přítomnosti dalšího kyslíku dochází k další oxidaci vrstvy na PbO_n ($1 < n < 2$), případně až na PbO_2 . O tloušťce vrstvy s velkým ohmickým odporem rozhoduje rychlost oxidace této vrstvy – zda rychleji vzniká vrstva PbO , či vrstva rychleji oxiduje na vyšší oxidy. Probíhá-li rychleji tvorba vyšších oxidů, dochází k zamezení tvorby silné vysokoohmické vrstvy a tím pádem k zamezení vzniku PCL-1. Na zvýšení rychlosti oxidace má pozitivní vliv přidání cínu a antimonu do slitiny kolektoru [1] [4].

PCL-2: předčasná ztráta kapacity označovaná jako PCL-2 souvisí zejména se soudržností kladné aktivní hmoty, kde dochází k izolaci původně vzájemně spojených částíček PbO_2 , které následně nenávratně sulfatují a nejsou schopné zpětného nabití. Tento problém lze částečně odstranit přidáním kyseliny fosforečné (H_3PO_4) do elektrolytu, případně stejně jako v případě prvního jevu, přidáním cínu a antimonu do slitiny kolektoru [1] [4]. Z počátku ovšem nebylo jasné, jestli se jedná o jiný mechanismus degradace kladné elektrody než v případě PCL-1 a dosud se vysvětlení vzniku PCL efektů a jejich předcházení různí.

PCL-3: třetí z PCL jevů je způsoben nedostatečným nabíjením záporné elektrody akumulátoru. Tento proces bývá také označován jako nevratná sulfatace záporné elektrody. Tento problém byl objeven poté, co byly překonány předcházející PCL jevy, a akumulátor dosáhl životnosti několika set cyklů [1] [3]. Jedná se o hlavní příčinu selhání VRLA akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech, kde baterie stráví většinu času ve stavu částečného nabití (PSoC).



Obrázek 1.3 Průběh kapacity na počtu cyklů olověného akumulátoru a vliv PCL efektů [2]

1.7 Vliv aditiv záporných elektrod olověných akumulátorů

Olověný akumulátor pro HEV pracuje neustále v tzv. PSoC režimu, tedy stavu částečného nabití. V tomto režimu jsou baterie nabity pouze kolem 40 – 60 % maximální kapacity. Tento stav umožňuje co nejefektivnější přijímání náboje, ale zároveň dochází ke kumulaci krystalů síranu olovnatého na aktivní hmotě záporné elektrody. Hlavním problémem těchto olověných akumulátorů se stala třetí generace PCL efektu, konkrétněji nevratná sulfatace záporné elektrody vlivem nedostatečného nabíjení olověného článku.

Současným trendem je tedy zvýšení životnosti záporné elektrody – omezení vlivu PCL 3, čehož se dosahuje optimalizací výrobního procesu záporné elektrody. V současnosti dochází zejména k experimentům se složením záporné elektrody a nalezení optimálního množství jednotlivých aditiv. Pozitivní vliv na zápornou elektrodu má například uhlík, skelné vlákno, lignosulfáty či síran barnatý [1][9].

1.7.1 Uhlík

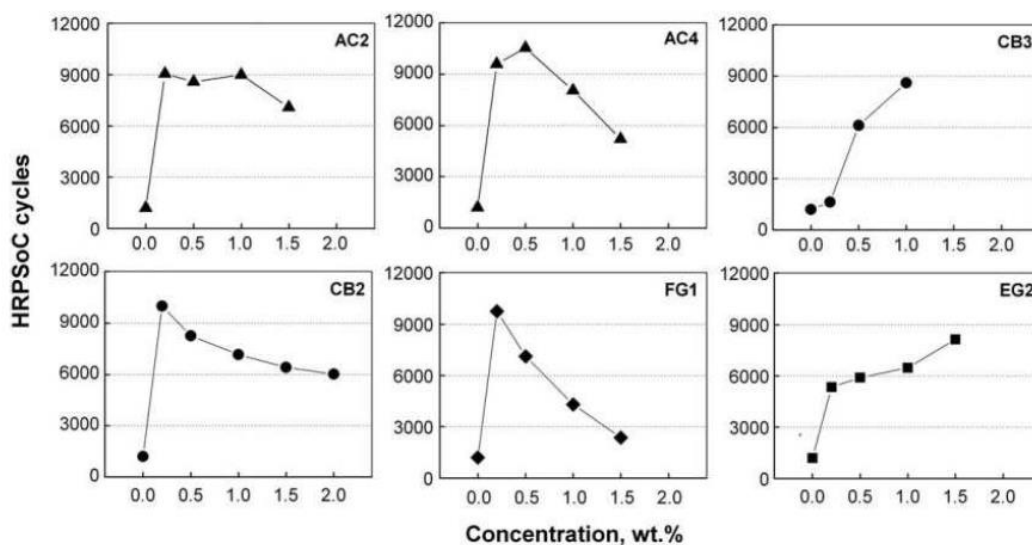
Jedním z často využívaných aditiv záporné elektrody je uhlík – ať už ve formě skelného grafitu, uhlíkové pěny či sazí. Pro dosažení správného efektu uhlíku na olověnou elektrodu, je ovšem důležité dbát nejenom na jeho formu, ale také na velikost a koncentraci částic.

Velikost částic u běžně dostupných grafitových aditiv se pohybuje nejčastěji v řádu mikrometrů a jejich specifický povrch dosahuje zpravidla hodnot od 9 do 24 m²g⁻¹. Uhlíkové saze obsahují částice o velikosti 12 – 100 nm a jejich specifický povrch se pohybuje od 45 až ke stovkám, či tisícům metrů čtverečných na gram [1].

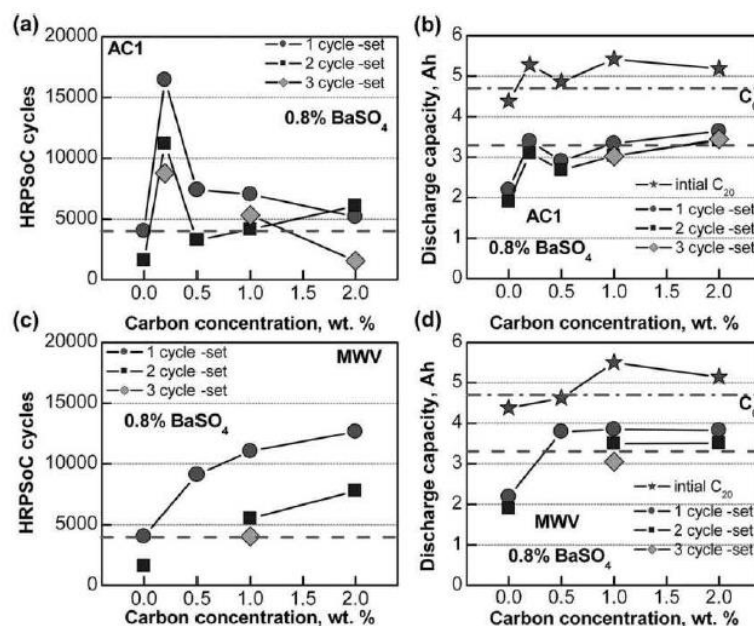
Z výzkumů vyplynulo, že přídavek uhlíkových sazí do aktivní hmoty záporné elektrody ovlivňuje rychlost sulfatace v průběhu PSoC režimu využívaného u baterií v hybridních elektrických vozidlech. Bylo také zjištěno, že uhlík zvyšuje celkovou

vodivost záporné elektrody a zároveň usnadňuje tvorbu izolovaných krystalků PbSO_4 , které lze snadno rozpustit a tedy omezuje jejich následný růst.

Na Obrázku 1.4 lze vidět vliv množství přidaného aditiva na počet cyklů v průběhu první sady cyklů. Buňky záporné aktivní hmoty obsahující uhlíkové saze (AC2, AC4, CB2) či grafit (FG1) dosahovaly životnosti 9 200 až 11 300 cyklů, přičemž obsah aditiva byl od 0,2 do 0,5 hm%. Zároveň si lze povšimnout, že například záporná elektroda s aditivem FG1 dosahovala největší životnosti v průběhu prvního cyklu při koncentraci mezi 0,2 – 0,5 hm%, ale záporná elektroda s aditivem EG2 dosahovala svého maxima životnosti při 1,5 hm%. Lze tedy říci, že životnost záporné elektrody v průběhu PSoC režimu je značně ovlivněna typem přidaných částic – jejich afinitou k olovu, a také jejich množstvím. O tom se lze přesvědčit také na Obrázku 1.5, kde je porovnán počet dosažených cyklů a vybíjecí kapacita při přidání různého množství aditiva do aktivní hmoty záporné elektrody [1].



Obrázek 1.4 Závislost počtu cyklů na množství uhlíkového aditiva, PSoC režim 1. cyklus [1]



Obrázek 1.5 Vliv aktivovaného uhlíku a, b) AC1 a c,d) MWV na počet dokončených cyklů a průběh kapacit po tři po sobě jdoucí sady cyklů PSoC [1]

Zavedení uhlíku jako aditiva záporné elektrody má ovšem vliv nejenom na kapacitu článků a počet dokončených cyklů. Přidání uhlíku zároveň zvyšuje specifickou energii při vysokých rychlostech, díky čemuž dochází k efektivnějšímu přijímání náboje při vysokorychlostním nabíjení, ke kterému dochází například během stop-start provozu u HEV [21].

Další pozitivní vliv při využití uhlíku je blokování růstu krystalů síranu olovnatého, či omezení tendence ke stratifikaci kyseliny v zaplavených bateriích. V tomto případě již nemusí být využito uhlíku pouze ve vodivé formě, což potvrzují i výzkumy, které zjistily, že se životnost při cyklech PSoC zvyšuje také přidavkem oxidu titaničitého, který je horším elektrickým vodičem. Z některých výzkumů vyplynulo, že pozitivní vliv na životnost za provozu v PSoC režimu dosahovaly elektrody s přidavkem uhlíku o větší velikosti částic (v řádu mikrometrů, ne nanometrů), jelikož při využití menších částíček docházelo k jejich postupnému zapojování do krystalů síranu olovnatého a následně tak ztrácely účinek [1] [21] [24] [25].

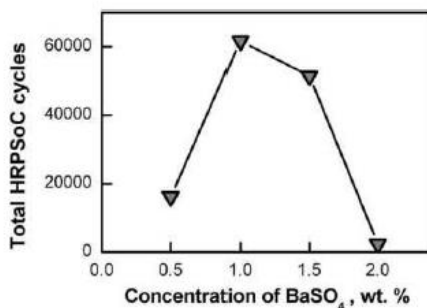
Z některých vědeckých výzkumů vyplývá, že přidání uhlíku by mohlo zvyšovat také pórovitost záporné elektrody, díky čemuž by docházelo ke snadnější difúzi roztoku elektrolytu z povrchu do vnitřku desky a současně tedy docházelo ke snížení počátečního nerovnoměrného rozložení síranu olovnatého v záporné aktivní hmotě. Tento proces by měl ve výsledku zabránovat preferenčnímu nabíjení uvnitř desky. Tento efekt nebyl však doposud pozorován natolik, aby byl s dostatečnou jistotou potvrzen [21].

V případě využití uhlíku pro omezení stratifikace elektrolytu je zapotřebí implementace uhlíku v podobě porézního listu sousedícího s vnějším povrchem záporné elektrody. Tento list je pokryt vrstvou drobných pórů, které způsobují rozpad kyseliny na menší kapičky, u kterých nedochází k tak rychlému usazování a dochází tedy k poskytnutí dostatečného času k difúzi do oblastí elektrolytu s nižší koncentrací kyseliny [1][21].

Jak již bylo zmíněno v předchozích odstavcích, optimální množství přidaného uhlíku pro maximální přínos se pohybuje od 0,5 do 2 hmotnostních procent záporné aktivní hmoty. Přidání většího množství aditiva znesnadňuje nejenom manipulaci s pastovanou směsí, ale zároveň jelikož dochází ke zvětšování specifického povrchu, dochází k většímu vývoji vodíku a tedy i k celkovému poklesu výkonu. Při přidání malého množství aditiva – až do bodu, který odpovídá vrcholu životnosti, je výhoda zabránění sulfataci větší než škodlivý účinek zvýšeného vývoje vodíku. Po přidání dostatečného množství uhlíku pro překonání nebezpečí sulfatace dochází při dalším přidání aditiva ke zvýšení intenzity vývinu vodíku (k vývoji vodíku na uhlíku dochází již při nižším potenciálu, než je tomu u olova), aniž by tento vývoj byl doprovázen dalšími výhodami, které by toto negativum převažovaly. Ovšem o potlačení tohoto negativního efektu při přidání extra uhlíku se snaží současné studie – například změnou vodivosti povrchu uhlíku, či přidáním většího množství lignosulfátového expandéru. Mezi kovy, které představují možný progres v omezení plynování článku, patří například **Zn**, **Bi**, Pb, Cd, Pt, Ge, či Ag [1] [21].

1.7.2 Síran barnatý (BaSO_4)

Dalším využívaným aditivem je **síran barnatý** (BaSO_4), jehož krystaly jsou izomorfní s krystaly síranu olovnatého. V závislosti na množství hmotnostních procent síranu barnatého v aktivní hmotě záporné elektrody dochází ke změnám průběhu kapacity v průběhu cyklování. Při nízkém obsahu aditiva dochází k rychlé ztrátě kapacity již v průběhu počátečních cyklů, kdežto při obsahu BaSO_4 vyšším než 0,4 hm% dochází k téměř konstantnímu průběhu kapacity. Následující Obrázek 1.6 znázorňuje optimální



Obrázek 1.6 Počet dokončených cyklů v PSoC režimu v závislosti na obsahu aditiva BaSO_4 v aktivní hmotě záporné elektrody [1]

úroveň přidání aditiva. Nejpříznivějších účinků bylo dosaženo při zavedení 1 hm% do aktivní hmoty záporné elektrody a při dalším zvyšování aditiva docházelo již k postupnému snižování počtu dokončených cyklů a tedy ke snižování životnosti akumulátoru [1].

1.7.3 Lignosulfáty

Ve druhé polovině 20. století po nahrazení dřevěných separátorů polymery, došlo k nečekaným poklesům kapacity tvořených článků. Tento pokles byl zapříčiněn zápornou elektrodou, kdy došlo k odstranění organických aditiv uvolňovaných ze dřevěných separátorů – lignosulfátů. Toto organické aditivum zpomalovalo tvorbu pasivující vrstvy krystalů síranu olovnatého, která má negativní vliv na kapacitu akumulátoru a zároveň způsobuje postupné rozpínání a degradaci elektrod. Po objevení jejich účinku jsou lignosulfáty považovány za jedno ze základních aditiv pro olověný akumulátor [1].

Jelikož se lignosulfáty v průběhu cyklování postupně rozpadají, přidává se do aktivní hmoty i dřevěná moučka, ze které se lignin postupně uvolňuje a částečně tak nahrazuje již dříve rozpadlý lignin [1].

1.7.4 Další aditiva záporné aktivní hmoty

Mezi další aditiva aktivní hmoty záporné elektrody patří **skelná vlákna**. Skelná vlákna se jeví jako dobrá aditiva díky své ceně, ale také díky snižování odpadu při nanášení pasty na elektrody [1].

Jelikož se jedná poměrně o nový druh aditiva, není důvod pozitivního vlivu stále přesně objasněn. Přesto je prokázán jejich vliv na životnost akumulátorů v PSoC režimu, s podobným vlivem jako je tomu v případě uhlíku, či oxidu titaničitého. Předpokládá se, že skelná vlákna podporují průchod elektrolytu hlouběji do aktivní hmoty a tedy rovnoměrnější působení na jednotlivé části aktivní hmoty – předpokládá se, že určitý vliv na tuto vlastnost má i samotná smáčivost skelných vláken [26]. Akumulátory s přídatkem skelného vlákna dosahují až 84 tisíc cyklů, přičemž optimální obsah aditiva je mezi 2 až 3 hm% [20] [26].

Díky pozitivnímu vlivu **oxidu titaničitého** (TiO_2) na rychlost sulfatace záporné elektrody bylo prokázáno, že aditivum sloužící pro omezení růstu krystalů síranu olovnatého nemusí být vodivý materiál. Tento pozitivní jev se projevil zejména při hodnotách blízkých 0,8 hm% aktivní hmoty záporné elektrody [1].

Jako další aditiva kromě skelných vláken mající pozitivní vliv na soudržnost záporné aktivní hmoty jsou například dynelová a polypropylenová vlákna, či karboxymethylcelulóza.

1.8 Možnosti sledování procesů na elektrodách

Pro pozorování elektrochemických procesů na povrchu elektrod existuje mnoho mikroskopických technik. Za nejstarší typ mikroskopických metod lze dozajista považovat optickou mikroskopii. Zvětšení objektu zajišťuje soustava spojných čoček, rozlišení klasického světelného mikroskopu je však výrazně limitováno vlnovou délkou světla. Samotná optická mikroskopie využívající viditelné světlo dosahuje rozlišitelnosti až $0,25\text{ }\mu\text{m}$ v největším zvětšení.

V současné době je jako jedna z hlavních doplňkových technik využívána rastrovací elektronová mikroskopie (dále jen „SEM“), při které díky interakci fokusovaného proudu elektronů a jejich následné detekci dosahují snímky vysoké rozlišovací schopnosti při zachování velké hloubky ostroty. 3D SEM snímky dosahují rozlišení až $0,5\text{ nm}$. Nevýhodou pro využití této metody je pak nutné využití vakua a také možnost zkoumání pouze povrchu elektricky vodivých vzorků. Enviromentální elektronová mikroskopie ESEM sice umožňuje snímání, resp. rastrování vzorků při tlacích až tisíců pascalů, nicméně i tento režim neumožňuje pozorování částic v kontaktu s vodným prostředím elektrolytu. Další technikou využívající fokusovaný elektronový svazek je transmisní elektronová mikroskopie (dále jen „TEM“). Oproti SEM prochází paprsek elektronů vzorkem a je tedy možné pozorovat pouze velmi tenké vzorky. Na rozdíl od SEM pak TEM umožňuje rozlišení i 50 pm [13] [14].

Další využívanou technikou pro pozorování povrchu vzorků elektrod je například AFM mikroskopie pracující se skenovací sondou, či konfokální mikroskopie. Pro speciální analýzu může být využito rentgenové difrakce, která umožňuje určování struktury, kvalitativní a kvantitativní fázovou identifikaci, zjišťování velikosti krystalitů, vzdálenosti mezi rovinami, a slouží tak mimo jiné i pro kontrolu kvality vzorků.

1.8.1 Rentgenová difrakce XRD

Princip rentgenové difrakce je založen na difrakci záření, neboli ohybu záření vzniklého překážkou (krystalovou mřížkou). Difrakce pak nastává, jestliže je velikost překážky srovnatelná s vlnovou délkou záření. Při difrakci záření o určité vlnové délce λ na krystalické mřížce, vzniká určitý dráhový rozdíl dvou kvant záření odražených na dvou rovinách a tím vzniká fázový posun vlnění, přičemž v určitém specifickém úhlu dochází k interferenci. Tento jev je popisován Braggovou rovnicí [14] [15]:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (1.9)$$

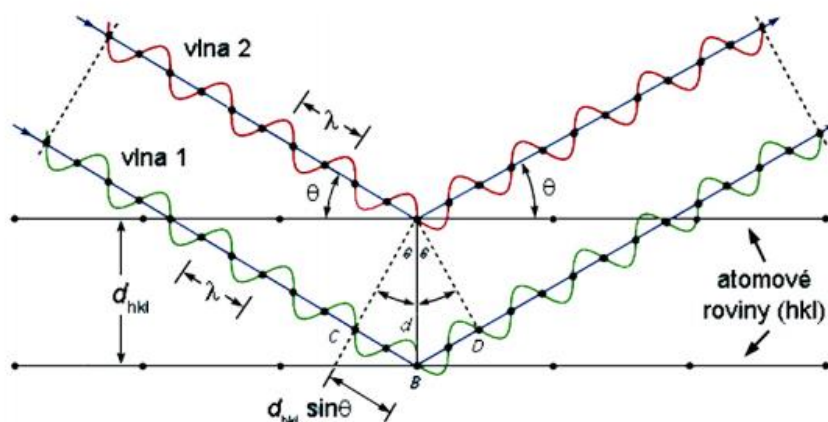
kde:

d ... vzdálenost meziatomových rovin

θ ... difrakční úhel

n ... řád interference

λ ... vlnová délka (dána materiálem rentgenky)



Obrázek 1.7 Rozptyl RTG záření na krystalové mřížce – grafické znázornění Braggovy rovnice [15]

Při difrakci dochází ke konstruktivní, či destruktivní interferenci. O konstruktivní interferenci se jedná v případě, že jsou vlny ve fázi – o výsledné vlně rozhoduje součet jejich amplitud. V případě destruktivní interference se amplitudy odčítají.

Rentgenová difraktometrie umožňuje analýzu široké škály materiálů, jak kovů a polovodičů, tak tekutin. XRD poskytuje kvalitativní a kvantitativní informace o zastoupení jednotlivých fází – jak kovového olova, tak krystalického PbSO_4 . Při rentgenové difrakci je rovněž možné zjišťování velikosti krystalitů z šířky difrakčních peaků [14] [15].

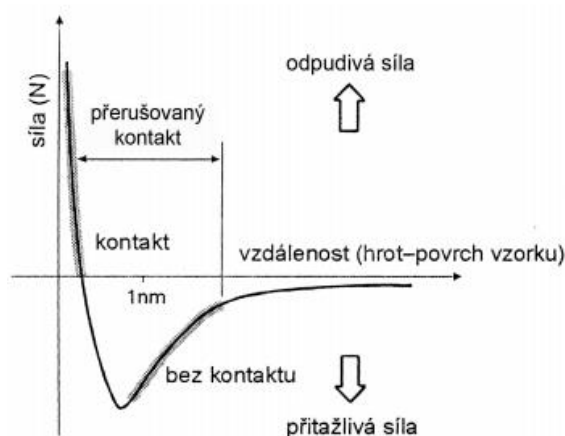
1.8.2 Mikroskopie atomárních sil – AFM

Další možnost pro sledování změn na povrchu elektrod umožňuje využití mikroskopie se skenovací sondou. Tento druh mikroskopie, oproti elektronové, či optické, využívá pro zkoumání vzorku mechanický hrot. AFM je založena na měření sil působících mezi povrchem zkoumaného vzorku a hrotem, který povrch rastruje. Hrot připevněný na nosník se působením přitažlivých, či odpuzivých sil vychyluje. Tento ohyb je následně snímán citlivým detektorem (zpravidla využito laserového paprsku odráženého do fotodetektoru rozděleného na čtyři části) [16].

K měření povrchu vzorku se využívají tři základní módy - kontaktní, poklepový a bezkontaktní mód.

V případě kontaktního režimu lze využít nastavení:

- *s konstantní výškou* – v průběhu celého měření je udržována určená hodnota výšky hrotu, přičemž se měří ohnutí nosníku,
- *s konstantní silou* – během měření je udržováno konstantní ohnutí nosníku (tedy konstantní síla na vzorek) a skener posunuje hrotem nebo vzorkem ve svislém směru.



Obrázek 1.8 Závislost meziatomových sil na vzdálenosti hrotu od vzorku [16].

V případě bezkontaktního režimu není hrot v mechanickém kontaktu se vzorkem, díky čemuž nedochází k poškozování vzorku při měření. Hrot je udržován ve vzdálenosti

5 – 15 nm nad povrchem vzorku a k zobrazování jsou využity přitažlivé síly (viz Obrázek 1.8), které ohýbají nosník směrem k povrchu vzorku. Při větších vzdálenostech hrotu a tedy menší působící síle, dochází vlivem menší citlivosti systému k větší náchylnosti na šum. Pro výraznější odlišení signálu od šumu se využívá oscilační metody. Tato metoda je vhodná zejména pro měření pružných a měkkých biologických vzorků.

Poklepový, tzv. tapping mode, je obdobný bezkontaktnímu režimu. Rozdílem oproti předcházející metodě je však větší rozkmit ramínka, díky čemuž dochází k dotyku hrotu se vzorkem. Je vhodný pro vzorky s většími výškovými rozdíly a tam, kde by při použití kontaktního režimu hrozilo poškození vzorku.

Nevýhodou AFM mikroskopie je zejména možnost zachycení hrotu a následné poškození vzorku. AFM rovněž neumožňuje dlouhodobé pozorování větších oblastí - maximální plocha skenované oblasti je v řádu μm , přičemž nerovnosti vzorku by neměly být větší než 10 - 20 μm [16] [14].

1.8.3 Konfokální mikroskopie CLSM

Speciální optickou metodou poskytující rozlišení v řádu nm je laserová rastrovací konfokální mikroskopie (*Confocal Laser Scanning Microscope*). Zdrojem světla konfokálního mikroskopu je laser, který přes bodovou (konfokální) clonu a objektiv dopadá na zkoumaný vzorek.

Konfokální mikroskopy umožňují rozlišení i 120 nm v ose x a y, přičemž na rozdíl od SEM, či ESEM nevyžadují pro svoji činnost vakuum. Vzorky se mohou umisťovat přímo na mikroskopický stolek v běžné atmosféře, aniž by bylo nutné je upravovat. Maximální zorný úhel daný minimálním zvětšením dosahuje hodnot 2,560 x 2,560 mm, ale díky možnému softwarovému skládání obrazu, lze měřit objekty až do rozměrů 1,280 x 1,280 cm [7].

Laserový paprskem konfokálního mikroskopu postupně skenuje vybranou oblast měřeného vzorku, přičemž díky mikroposuvům objektivu zaostřuje na různé výškové hladiny vzorku. Výsledný obraz je tak tvořen mnohonásobným zobrazením ploch.

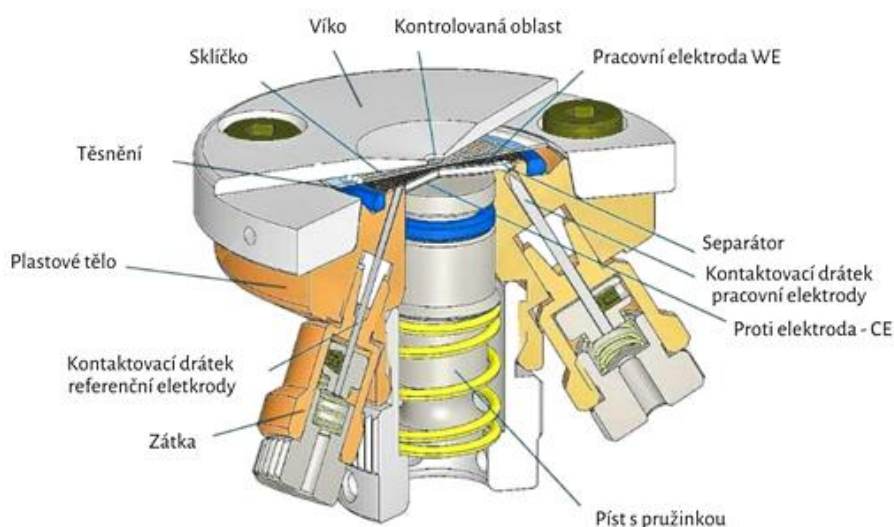
Přestože není konfokální mikroskopie v oblasti pozorování elektrochemických dějů na elektrodách příliš rozšířena, má tato metoda velký potenciál. Díky snadné manipulaci se vzorky bez nutnosti vakua je tato metoda vhodná pro detekci síranových krystalů, které dorůstají až do velikostí desítek μm .

Kvůli svým vlastnostem umožňuje konfokální mikroskop sledování pouze odvrácené strany elektrody v in-situ cele – tedy straně elektrody vzdálenější proti-elektrodě, která se tudíž primárně neúčastní elektrochemických dějů v článku. Pro správnou činnost je tedy nutné optimalizovat geometrii elektrod pro snadnější průchod elektrolytu a umožnění přednostních reakcí na sledované straně.

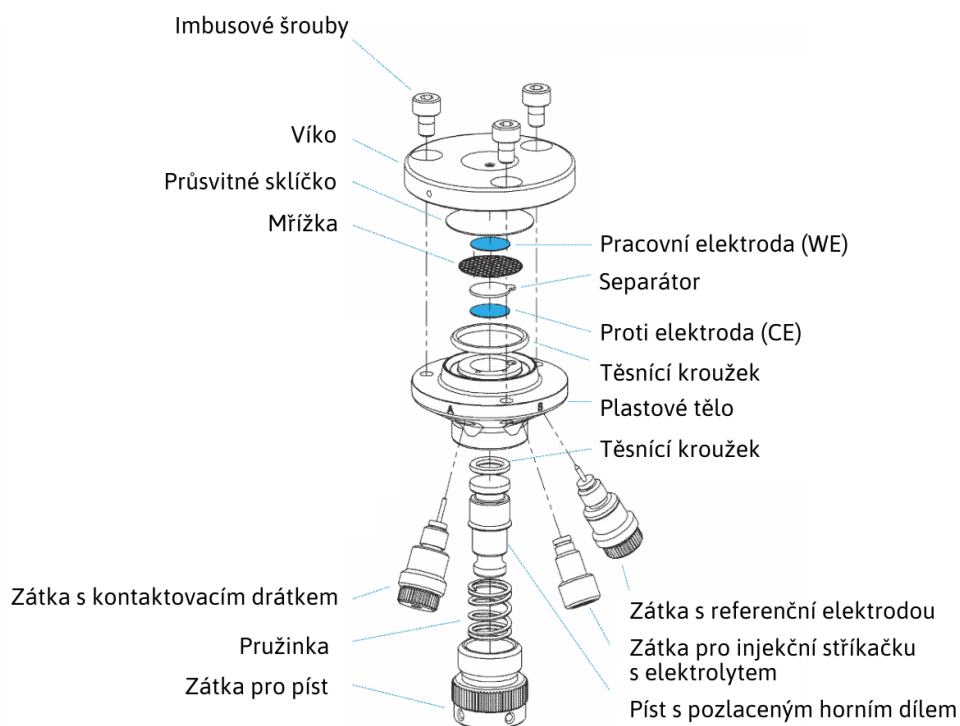
2. PŘÍPRAVA EXPERIMENTU

Úkolem experimentální práce bylo zejména pozorování změn záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru nejprve při hlubokých cyklech a následně v PSoC režimu. K tomuto účelu bylo využito konfokálního mikroskopu. Pro detailní charakteristiku záporných elektrod bylo využito také elektronového mikroskopu a rentgenového difraktometru. Konfokální mikroskop využívá pro skenování povrchu vzorku LASER s vlnovou délkou 405 nm a pracuje na principu postupného snímání reliéfu měřeného vzorku. Díky postupnému skenování roviny a zároveň možnosti postupného zaostřování pro více výškových hladin vzniká 2D snímek v mnohem vyšší kvalitě než u klasické mikroskopie. Konfokální mikroskopie díky postupnému snímání zároveň umožňuje rekonstrukci 3D obrazu, a to s rozlišovací schopností až do 120 nm v ose X a Y a 10 nm v ose Z [7].

Základem experimentu je hermeticky uzavřená cela, ve které může být prováděno pozorování v reálných podmínkách. Samotná cela je složena z několika částí (viz Obrázek 2.1), přičemž hlavní část tvoří plastové tělo a horní ocelové víko, které je uchyceno pomocí 3 šroubů. V horním díle se nachází průsvitné okénko pro pozorování celého experimentu. Mezi víkem a plastovým tělem se nachází pracovní elektroda (WE) a proti-elektroda (CE), přičemž obě elektrody jsou navzájem oddělené separátorem. Po obvodu plastového těla se nachází zátky (A, B, REF), ve kterých jsou umístěné drátky sloužící pro nakontaktování elektrod a elektrolytu. Takto sestavená cela se následně vkládá do konfokálního mikroskopu, přičemž pro pozorování experimentu slouží okénko v horní části víka.



Obrázek 2.1 Náčrt hermeticky uzavřené cely [22]



Obrázek 2.2 Náskres rozložené elektrochemické cely [23]

Jednou z hlavních částí elektrochemické cely je píst, který slouží k nakontaktování proti-elektrody. Původní píst dodaný výrobcem byl kvůli přítomnému roztoku kyseliny sírové nejprve pozlacen, ale jelikož došlo k opětovnému poničení pístu po předchozím experimentu, musel být píst znovu optimalizován. Výsledný píst určený pro experiment je tvořený plastovým tělem, k němuž je kyanoakrylátovým lepidlem připevněna zlatá ploška, která přichází do styku s elektrolytem.



Obrázek 2.3 Ukázka skládání elektrochemické cely

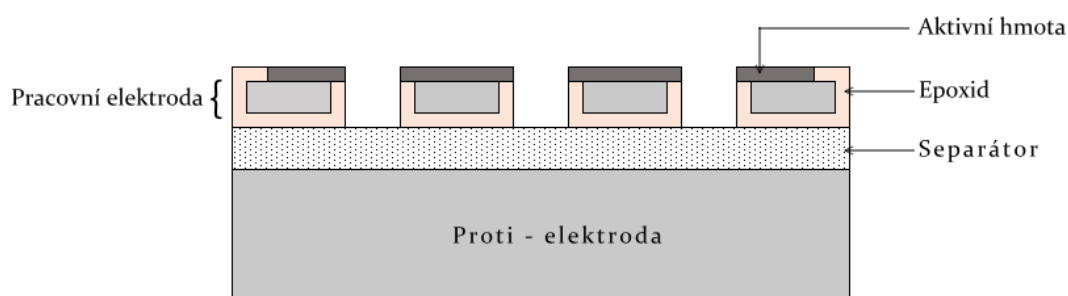
2.1 Příprava elektrod

Cílem první přípravné etapy bylo připravit elektrody z olověného plechu o tloušťce 0,5 mm a pastovanou oblast optimalizovat tak, aby bylo možné elektrodu cyklovat a současně pozorovat povrch pomocí konfokálního laserového mikroskopu ve speciální elektrochemické cele od firmy EL-CELL.

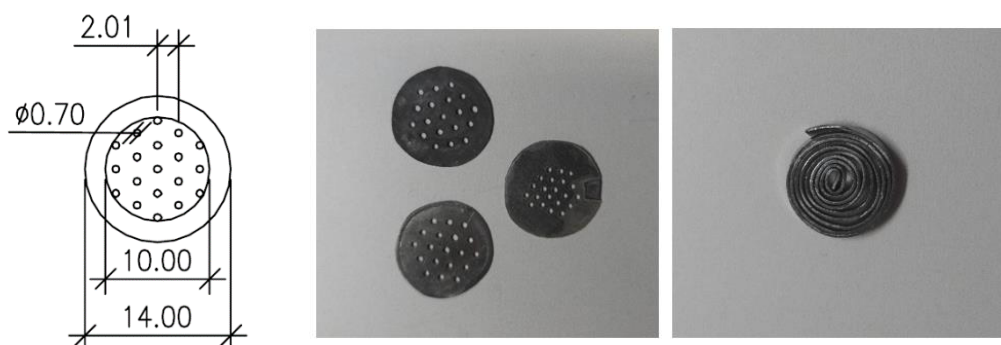
V první fázi testování pracovní elektrody bylo využito olověného plechu s vyvrtanými otvory, které sloužily pro lepší přechod elektrolytu na svrchní, námi pozorovanou, část elektrody. Zároveň, aby došlo k reakci elektrolytu pouze s horní částí elektrody, byla elektroda potažena tenkou ochrannou vrstvou epoxidového lepidla určeného pro fixaci součástek na DPS. Tím bylo zabráněno tomu, aby docházelo k reakci na povrchu olova mimo oblast pastované hmoty. Na místo bez vytvrzeného lepidla (tedy v oblasti průchodů) byla pak v rámci experimentu nanášena tenká vrstva aktivní hmoty. Tato příprava pracovních elektrod je zachycena na Obrázku 2.5 a 2.6, přičemž samotný výsledný řez článkem je zobrazen na Obrázku 2.4.

Pro přípravu aktivní hmoty pracovní elektrody byla využita pasta, která vznikla smícháním práškové hmoty (olověný prach, síran barnatý a borosilikát) a kyseliny sírové ($\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$) v poměru: 10 g hmoty na 0,5 g H_2SO_4 . Proti-elektroda byla vytvořena stočením olověného plechu o délce 11 cm a výšce pásku 2 mm, což zajistilo dostatečně velkou aktivní plochu proti-elektrody.

V této fázi experimentu byly vytvořeny tři pracovní vzorky, jejichž hmotnostní charakteristika přímo po nanesení aktivní hmoty (AH), po vysušení a po zrání je patrná v Tabulce 2.1.



Obrázek 2.4 Řez olověným článkem, verze pracovní elektrody I.



Obrázek 2.5 Příprava pracovní elektrody s otvory (vlevo, uprostřed) a proti-elektrody (vpravo)



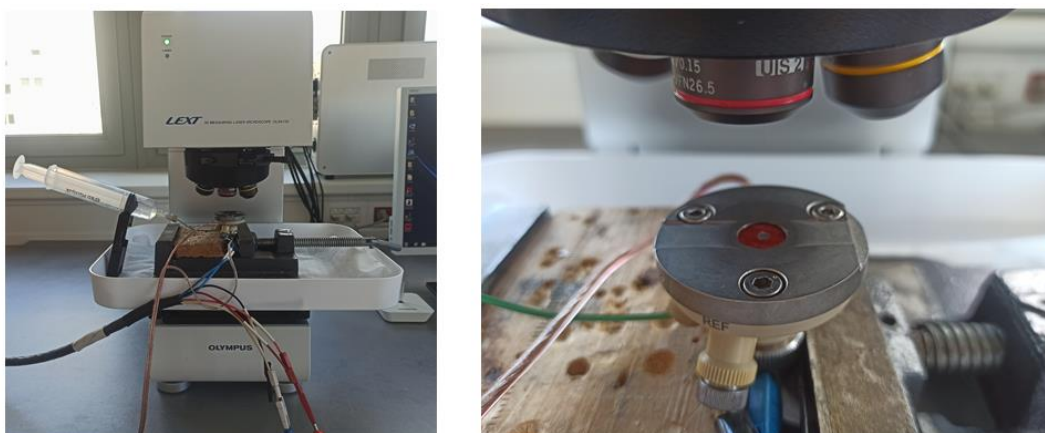
Obrázek 2.6 Postup přípravy záporné elektrody – olověný plech s vytvrzeným lepidlem a otvory (vlevo), s nanesenou aktivní hmotou (vpravo). Verze pracovních elektrod I.

Tabulka 2.1 Hmotnostní charakteristika I. verze záporných elektrod v průběhu jejich přípravy

	m ₁ před nanesením AH [g]	m ₂ po nanesení AH [g]	m ₃ po zrání [g]	hmotnost AH [g]
p. elektroda č. 1	0,9902	1,0833	1,0734	0,0832
p. elektroda č. 2	1,0146	1,1045	1,1164	0,1018
p. elektroda č. 3	0,9842	1,1405	1,1342	0,1500



Obrázek 2.7 Uložení pracovní elektrody č. 1 v elektrochemické cele. Verze pracovních elektrod I.



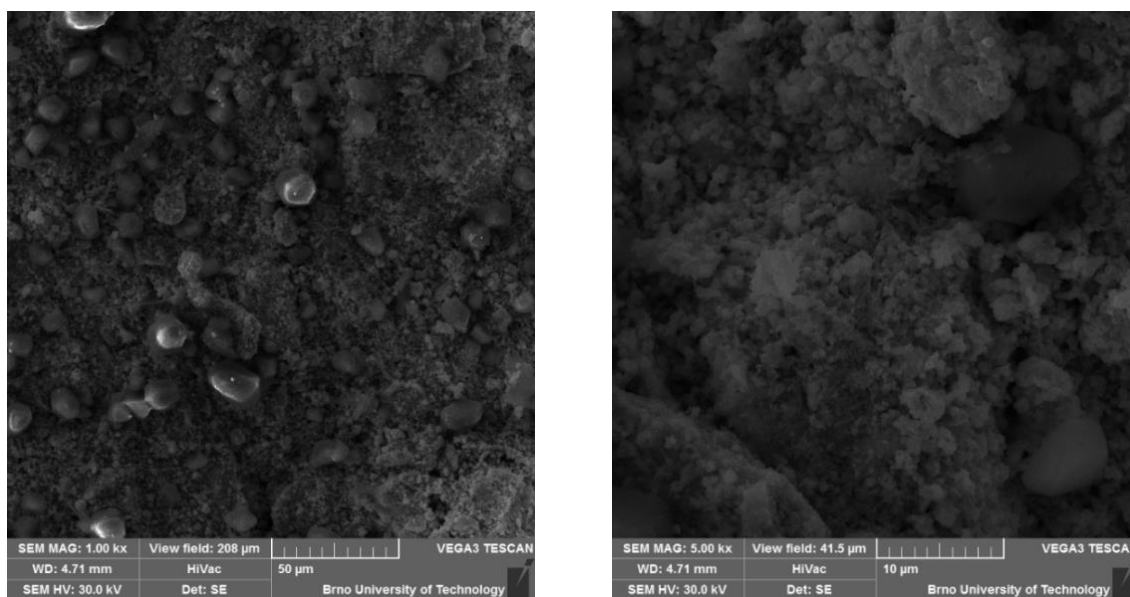
Obrázek 2.8 Připravené měřicí pracoviště (vlevo), detail upevněné elektrochemické cely v konfokálním mikroskopu (vpravo)

3. POZOROVÁNÍ ZMĚN ZÁPORNÉ AKTIVNÍ HMOTY V PRŮBĚHU CYKLOVÁNÍ

3.1 Charakteristika I. verze pracovní elektrody

Pro přesnější představu o nanesené aktivní hmotě na záporné elektrodě vzorku bylo provedeno snímání povrchu vzorku pomocí elektronového mikroskopu TESCAN Vega 3 a také rentgenového difraktometru Rigaku MiniFlex 600.

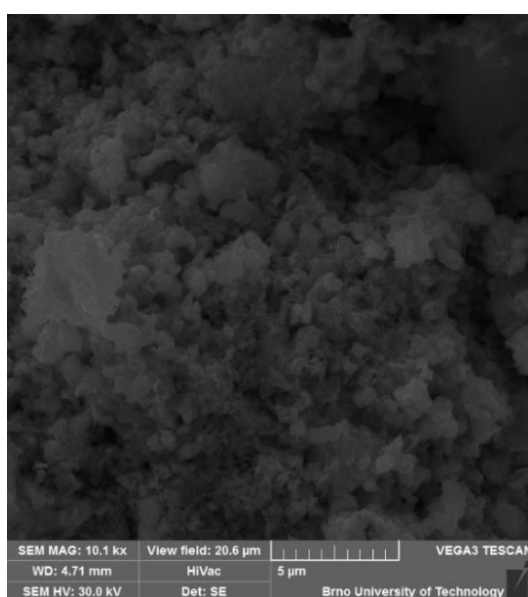
Olověná elektroda č.1 byla fixována na goniometr a vložena do komory elektronového mikroskopu, kde pomocí počítačového softwaru proběhlo nejprve odčerpání komory a po aktivování vysokého napětí došlo ke snímání povrchu. Během měření docházelo k detekci pouze sekundárních elektronů (elektrony, které byly vyraženy z vnější elektronové slupky atomů ve vzorku). Ze vzniklých snímků bylo pozorováno, že se povrch elektrody skládá z prostupné houbovitě hmoty, přičemž na určitých místech došlo k vytvoření větších krystalů s rozměry do 20 μm .



Obrázek 3.1 SEM snímky povrchu aktivní hmoty záporné elektrody po procesu zrání, SEM MAG: 1.00 kx (vlevo), 5.00 kx (vpravo)

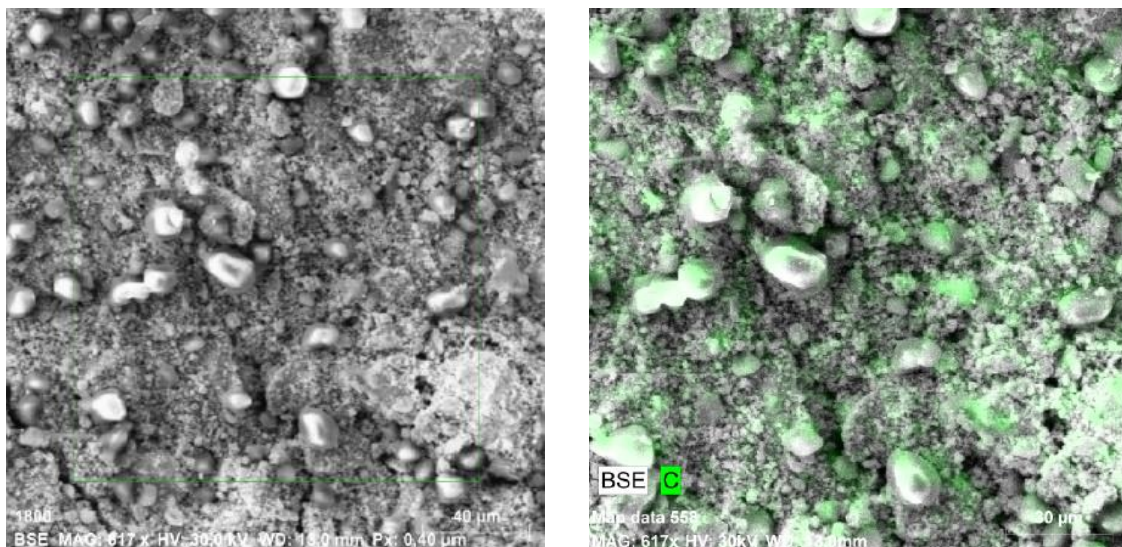
V následujícím kroku byla provedena pomocí elektronového mikroskopu prvková analýza, při detekci zpětně odražených elektronů. Pro charakteristiku byla vybrána oblast s vyšší koncentrací větších krystalů. Z prvkové analýzy elektrody bylo zjištěno dle

očekávání vysoké zastoupení olova (61,89 hm%, procento ovšem ovlivněno také přítomností síry s totožnou pozicí peaku), dále pak kyslíku (20,05 hm%) a uhlíku (3,46 hm%). Kromě očekávaných prvků se v analýze objevil také vápník (14,60 hm%), jehož přítomnost byla mimo očekávání. Po podrobnější analýze příčiny výskytu vápníku jsme zjistili, že jeho výskyt byla pravděpodobně způsoben přímým kontaktem povrchu elektrody s pitnou vodou, která byla použita pro vytvoření vlhkostí nasyceného prostředí při procesu zrání. Ta pravděpodobně nakapala na Petriho misku se zrajícími elektrodami, čímž mohlo dojít ke kontaminaci povrchu elektrody vápníkem.

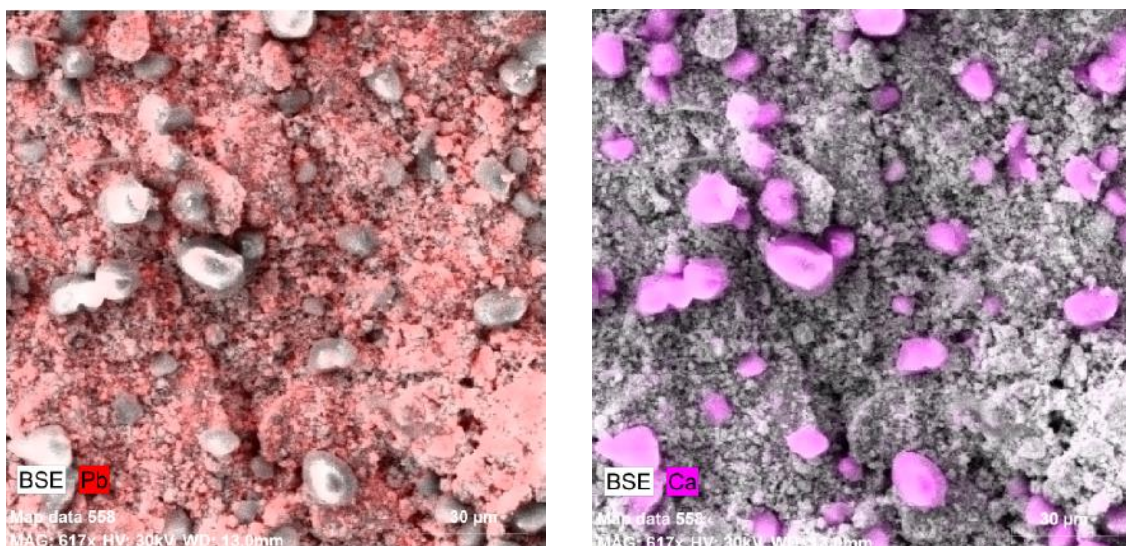


Obrázek 3.2 SEM snímky povrchu aktivní hmoty záporné elektrody po procesu zrání, SEM MAG: 10.1 kx

Přítomný vápník způsobil růst vápenných krystalů s odlišnými rozměry oproti zbytku aktivní hmoty, což je patrné na Obrázku 3.4. Snímek je vytvořen na rastrovacím elektronovém mikroskopu a zobrazená morfologie povrchu (ve stupních šedé) je zabarvena podle vybranými prvky – olovo a vápník podle místa jejich výskytu. Z obrázku je tedy patrná snížená koncentrace olova a naopak vysoká koncentrace vápníku právě v těchto krystalech.



Obrázek 3.3 Vybraná oblast pro prvkovou analýzu (vlevo), barevné odlišení povrchu aktivní hmoty záporné elektrody dle přítomnosti vybraného prvku – uhlík (vpravo)

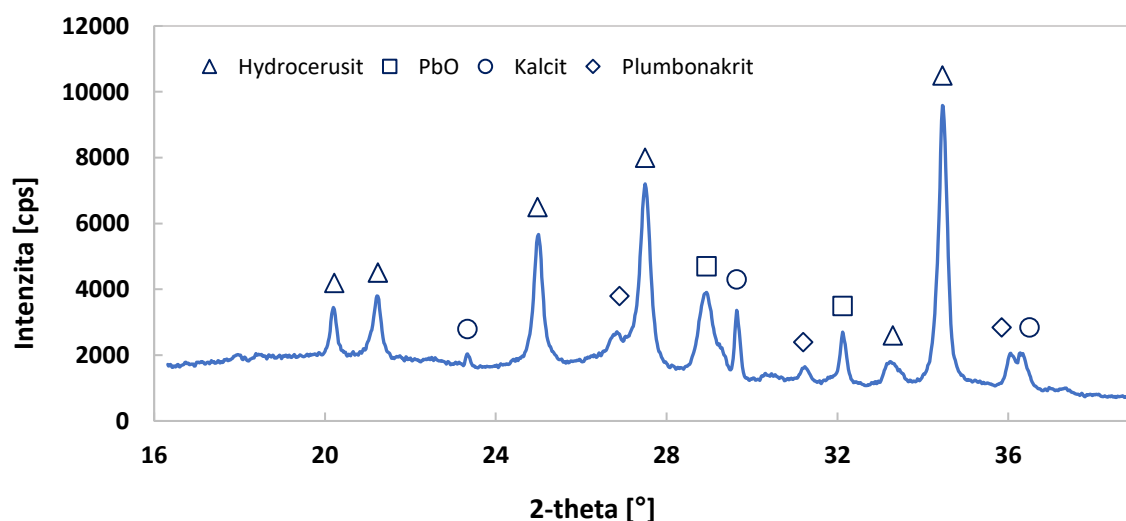


Obrázek 3.4 Barevné odlišení povrchu aktivní hmoty záporné elektrody dle přítomnosti vybraného prvku – olovo (vlevo), vápník (vpravo)

Samotná elektroda (bez zaplavení elektrolytem) byla nadále podrobena analýze rentgenovým difraktometrem Rigaku MiniFlex 600 – naměřené XRD spektrum je patrné na Obrázku 3.5. Byla provedena Rietveldova analýza, přičemž bylo identifikované zastoupení zastoupení hydrocerusitu, oxidu olovnatého PbO (modifikace α , červené olovo), uhličitanu vápenatého CaCO_3 (kalcit) a plumbonakritu (zastoupení prvku v hmotnostních procentech je patrné v Tabulce 3.1). Úzké a vysoké peaky v naměřeném XRD spektru naznačují velké krystaly, kdežto menší peaky svědčí o malých krystalech.

Tabulka 3.1 Identifikované sloučeniny záporné aktivní hmoty

Identifikovaná sloučenina	Chemický vzorec	Zastoupení at. %	Zastoupení hm %
Hydrocerusit	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	51,9	42,1
PbO (α)	PbO	10,7	2,5
Kalcit	CaCO_3	17,2	1,8
Plumbonakrit	$\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$	20,1	53,6



Obrázek 3.5 Difraktogram záporné AH, bez elektrolytu

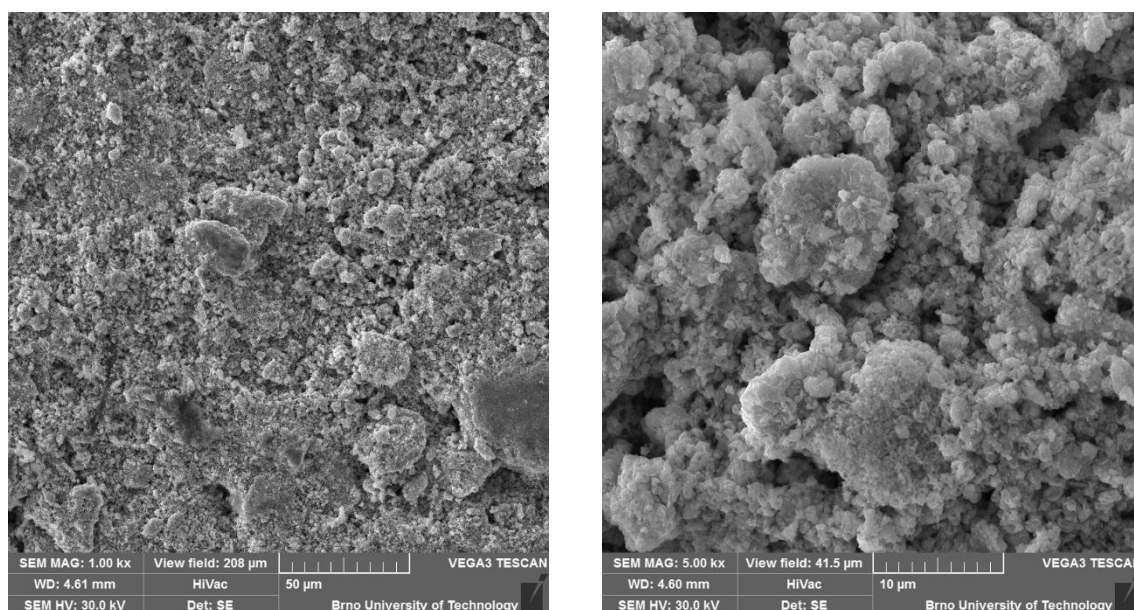
3.2 Charakteristika pracovní elektrody, vyloučení kontaktu s pitnou vodou

Kvůli obsahu vápníku v aktivní hmotě záporné elektrody byla připravena další pracovní elektroda, tentokrát již s vyloučením kontaktu s pitnou vodou. Po opětovném procesu zrání bylo provedeno snímání povrchu vzorku pomocí elektronového mikroskopu.

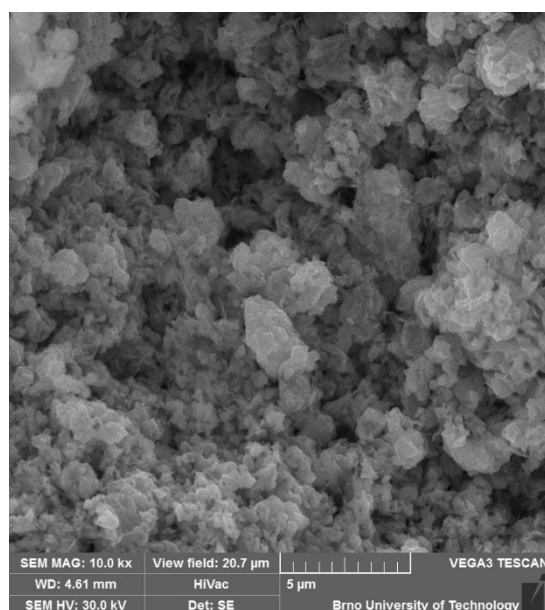
Povrch aktivní hmoty záporné elektrody je v porovnání s předchozí analýzou elektrod bez výraznějších ostře tvarovaných krystalů.

V následujícím kroku byla opětovně provedena prvková analýza, při detekci zpětně odražených elektronů (viz obrázek 3.8). Z prvkové analýzy bylo zjištěno zastoupení zejména zastoupení olova, potažmo síry (70,82 hm%), kyslíku (21,05 hm%), v menším zastoupení také hliníku (3,29 hm%) a niklu (4,84 hm%). Oproti první verzi pracovních elektrod nebyly již přítomny krystaly vápníku Ca.

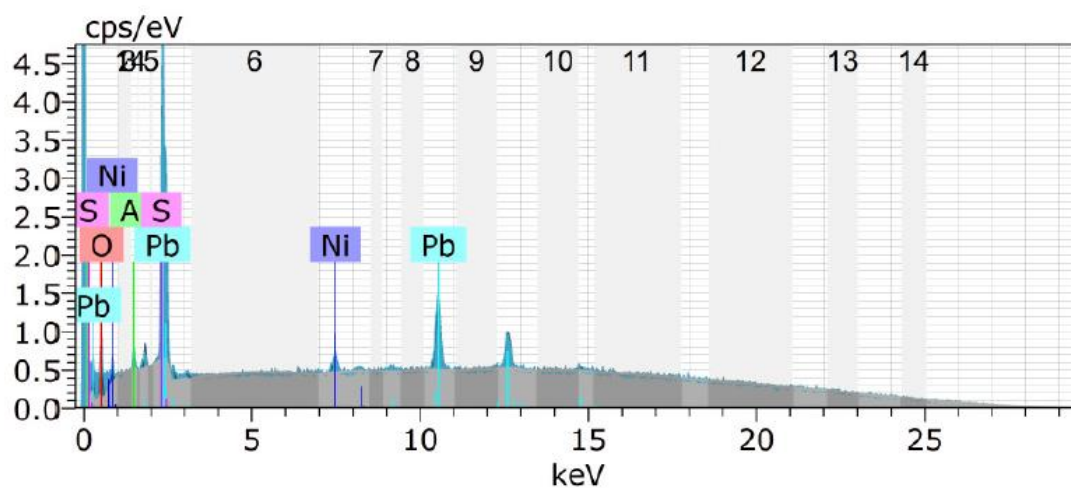
Rozložení jednotlivých prvků v rámci aktivní hmoty bylo rovnoměrné a nepřevažovaly žádné oblasti s výraznějším výskytem daného prvku.



Obrázek 3.6 SEM snímky povrchu aktivní hmoty záporné elektrody, verze III, po procesu zrání, SEM MAG: 1.00 kx (vlevo), 5.00 kx (vpravo)



Obrázek 3.7 SEM snímky povrchu aktivní hmoty záporné elektrody, verze III, po procesu zrání, SEM MAG: 10.00 kx

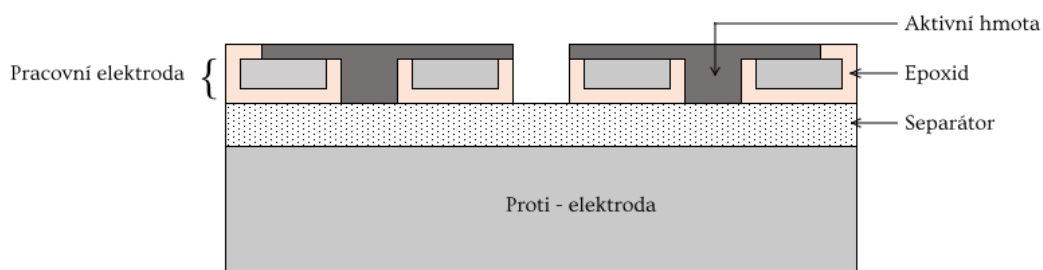


Obrázek 3.8 EDS povrchu záporné aktivní hmoty

3.3 Formování záporné elektrody

Po prozkoumání povrchu záporné elektrody byla elektroda vložena do elektrochemické cely, která byla po utěsnění napuštěna roztokem 27% kyseliny sírové ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$). Následně byla cela upevněna do svěrky a umístěna do konfokálního mikroskopu. Cela byla nakontaktována a ovládána potenciostatem Biologic VSP-VMP3 (připravené měřicí pracoviště je patrné na obrázku 2.8).

Prvotní formování vytvořeného olověného článku (tvořeného pracovní elektrodou č. 1) probíhalo rychlostí 0,5 C – tedy velikostí proudu $I = 4,16 \text{ mA}$ (uvažujeme-li 100 mA/g aktivní hmoty) s nabíjecí mezí -0,3 V a vybíjecí mezí 0,4 V, přičemž v rámci celé práce bylo využito pro určení potenciálu kadmiové Cd/CdSO₄ referenční elektrody (dále jen „Cd_{REF}“). Během celého procesu ovšem došlo k plynování článku a velikost proudu byla pro následující cykly snížena na 0,1 C – tedy 0,832 mA. Zároveň, jelikož nedocházelo k dostatečnému průchodu elektrolytu na svrchní vrstvu a tedy k dostatečnému formování elektrody, byla aktivní hmota elektrody č. 2 provrtána, tak aby nad dříve vyvrtanými průchody olověným plechem vznikl větší prostor pro průchod elektrolytu.



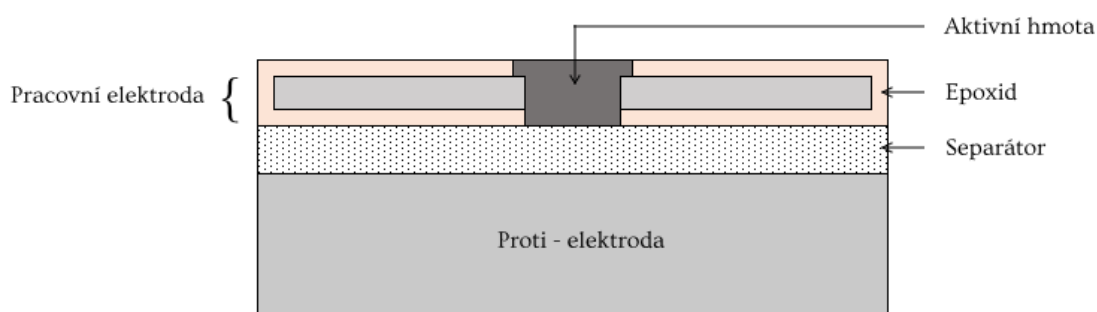
Obrázek 3.9 Průřez olověným článkem, II. verze pracovních elektrod



Obrázek 3.10 Pracovní elektroda č. 2, II. verze (vlevo). Uložení pracovní elektrody v in-situ (uprostřed), výměna proti-elektrody (vpravo)

Při formování rychlostí 0,1 C však nedocházelo po této úpravě k dostatečné redukci plynování článku, proto bylo přistoupeno k výměně kladné elektrody. Původní stočený pásek olověného plechu byl nahrazen naformovanou hmotou z dřívějších experimentů. Tato hmota byla nanесena na píst nejprve v jedné, posléze ve dvou vrstvách, ovšem zmíněné plynování se tímto krokem nepodařilo odstranit a nedocházelo tedy k dostatečnému formování aktivní hmoty záporné elektrody.

Dalším krokem bylo vytvoření nových pracovních elektrod s menší aktivní plochou a nižší hmotností záporné elektrody. Pracovní elektroda byla opětovně vytvořena vystříhnutím kruhového disku o průměru 1,4 cm z 0,5 mm tlustého olověného plechu. Pro výhodnější pozorování pomocí konfokálního mikroskopu byla elektroda mírně zakřivena (přiblížení středové části elektrody blíže povrchu cely). Po zakřivení bylo nutné na elektrody opětovně nanést epoxidové lepidlo, tentokrát ovšem bylo zvoleno pokrytí celé plochy elektrody. Po vytvrzení lepidla byla uprostřed kruhového disku vyvrtána díra o průměru 1,5 mm pro snazší průchod elektrolytu. Na závěr bylo ze spodní části elektrody nutné odstranění malé části lepidla pro nakontaktování elektrody. Aktivní hmota byla v rámci této verze elektrod nanесena pouze v oblasti středového průchodu.



Obrázek 3.11 Průřez optimalizovaným článkem, pracovní elektroda verze III.



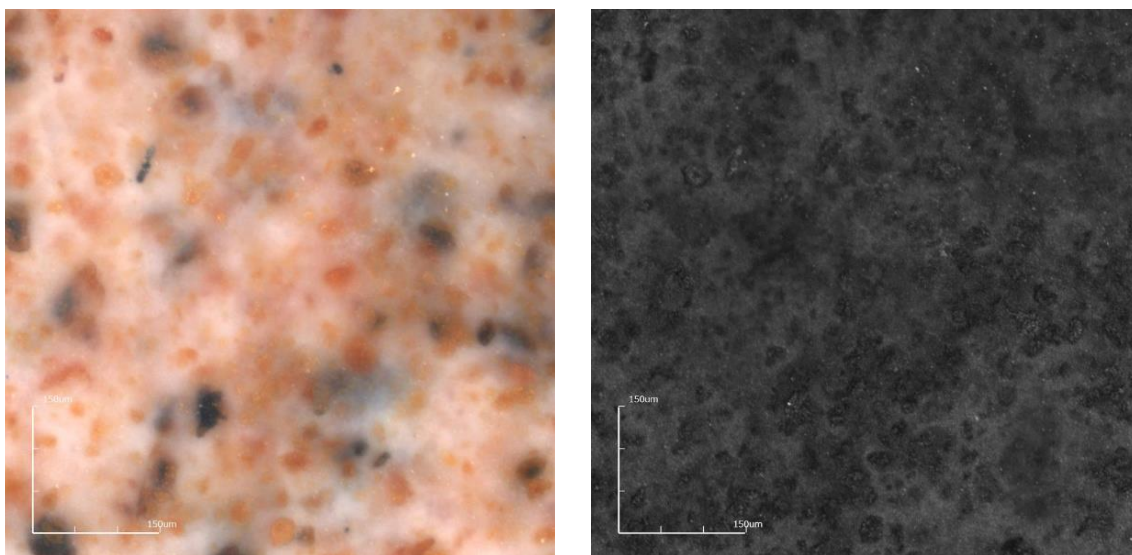
Obrázek 3.12 Příprava pracovní elektrody, verze III. Předloha (vlevo), kruhový olověný disk (uprostřed), potažená pracovní elektroda s vyvrtaným otvorem a výřezem pro nakontaktování (vpravo)



Obrázek 3.13 Pracovní elektroda č. 6 s aktivní hmotou, III. verze (vlevo), uložení pracovní elektrody v in-situ (vpravo)

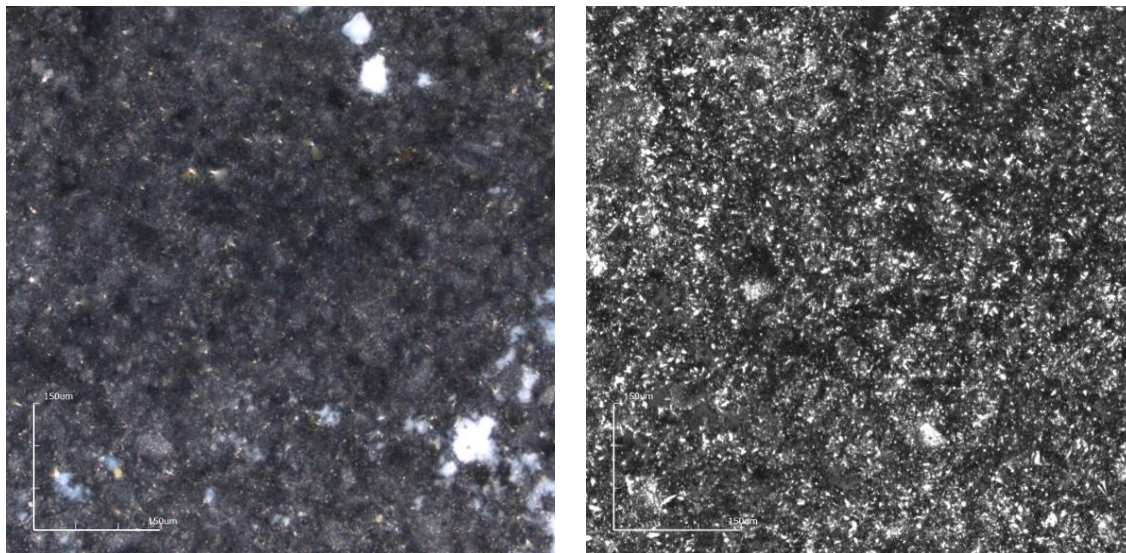
Tabulka 3.2 Hmotnostní charakteristika III. verze záporných elektrod v průběhu přípravy

	m_1 před nanesením AH [g]	m_2 po nanesení AH [g]	m_3 po zrání [g]	hmotnost AH [g]
p. elektroda č. 4	1,9326	1,9524	1,9496	0,0170
p. elektroda č. 5	1,8202	1,8439	1,8353	0,0151
p. elektroda č. 6	1,8424	1,8610	1,8528	0,0104



Obrázek 3.14 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody před formováním. Barevný snímek povrchu (vlevo), laserový snímek (vpravo). Pořízeno konfokálním mikroskopem, zvětšení objektivu 10.

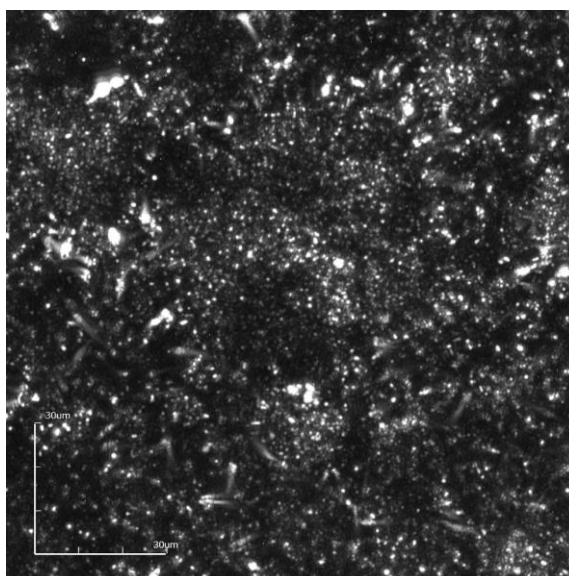
Formování vzniklého článku (tvořeného pracovní elektrodou č. 6) probíhalo 15 hodin rychlostí 0,1 C – tedy velikostí proudu $I = 1,04 \text{ mA}$ (uvažujeme-li 100 mA/g aktivní hmoty), přičemž samotné nabíjení trvalo 10 hodin a vybíjení 5 hodin. Z důvodu neustálého plynování článku při nabíjení během formování, však nebylo možné z této části pořizovat konfokálním mikroskopem validní série 3D snímků.



Obrázek 3.15 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody po ukončení formování.
Barevný snímek povrchu (vlevo), laserový snímek (vpravo).

3.4 Hluboké cyklování

Po ukončení formování byla započata první série hlubokých cyklů, tentokrát s již dvojnásobnou velikostí proudu – tedy $I = 0,208 \text{ A}$ (0,2 C), při které bylo zahájeno také sledování konfokálním mikroskopem. Nabíjení článku bylo omezeno napětím záporné elektrody na 0,05 V (po dosáhnutí potřebného maxima bylo napětí 0,05 V 30 minut udržováno) a při vybíjení na 0,3 V, přičemž jako referenční hodnota byla v rámci celého experimentu využita kadmiová elektroda, vůči které jsou uváděny všechny následující potenciály.

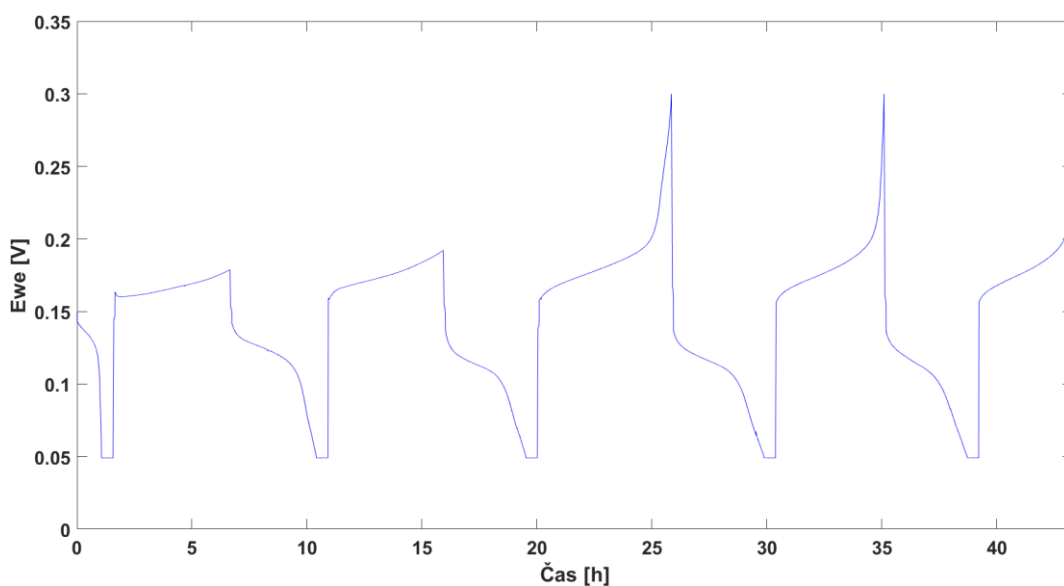


Obrázek 3.16 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody na počátku hlubokých cyklů. Zvětšení objektivu 100.

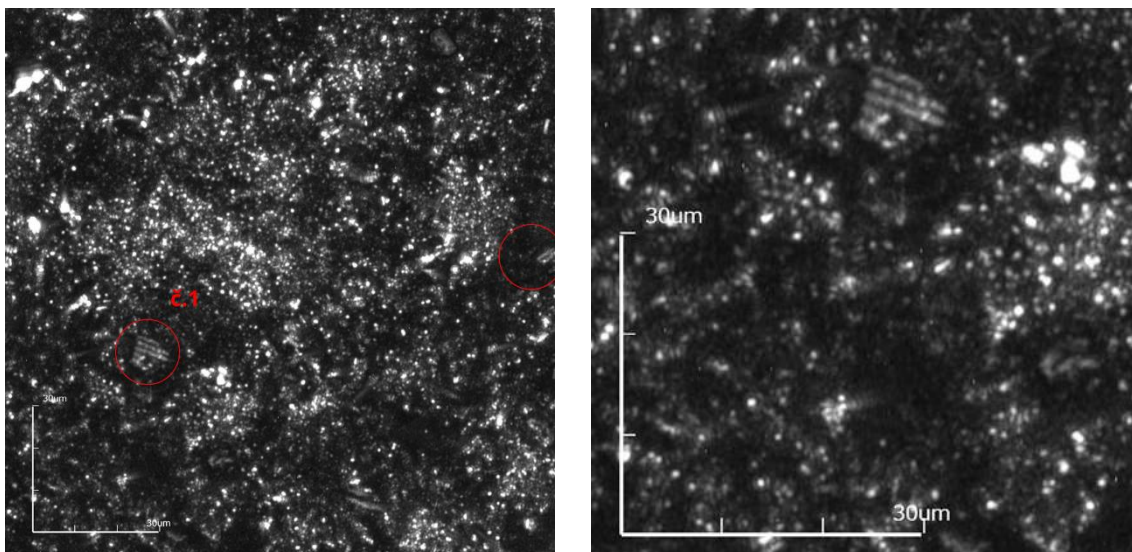
Již během prvního hlubokého cyklu započala tvorba prvních krystalů síranu olovnatého – při dosažení prvního vybíjecího maxima (obrázek 3.18), je již patrný vznik větších krystalů, a to zejména krystalu č.1, který v úhlopříčce měřil 8,3 μm . Na snímku je rovněž patrný vznik světlých a tmavých pruhů na povrchu krystalu, kdy vlivem interference vlnové délky laseru s mřížkovou konstantou krystalu došlo ke vzniku interferenčních maxim (světlých míst) a minim (tmavých pruhů). Tyto pruhy svědčí o přesně daném uspořádání krystalu v celém jeho objemu a z toho vyplývá, že daný krystal narůstá bez výraznějších strukturních poruch či změn krystalografické orientace. Při růstu, ale rovněž i při rozpouštění krystalu ve fázi nabíjení, docházelo k viditelnému posuvu těchto pruhů, díky čemuž byly patrné již velmi malé změny ve velikosti krystalů.

V průběhu celého vybíjení docházelo vždy k postupnému růstu krystalů a během nabíjení naopak docházelo k jejich částečné redukci. S postupem hlubokých cyklů byla však redukce krystalů nedostatečná a krystaly se postupně zvětšovaly (závislost velikosti krystalu č.1 v průběhu 2. cyklu je patrná na obrázku 3.21). Z křivky velikosti krystalu je také zřejmé, že rozpouštění krystalu nenastalo ihned po začátku nabíjení, ale přibližně až po 30 minutách. Rozpouštění mělo narůstající tendenci, nicméně po dosažení napětového limitu 0,05 V vs. Cd_{REF} byla redukce prakticky zastavena a následovala fáze dalšího růstu krystalu, který započal rychle ihned po začátku vybíjení.

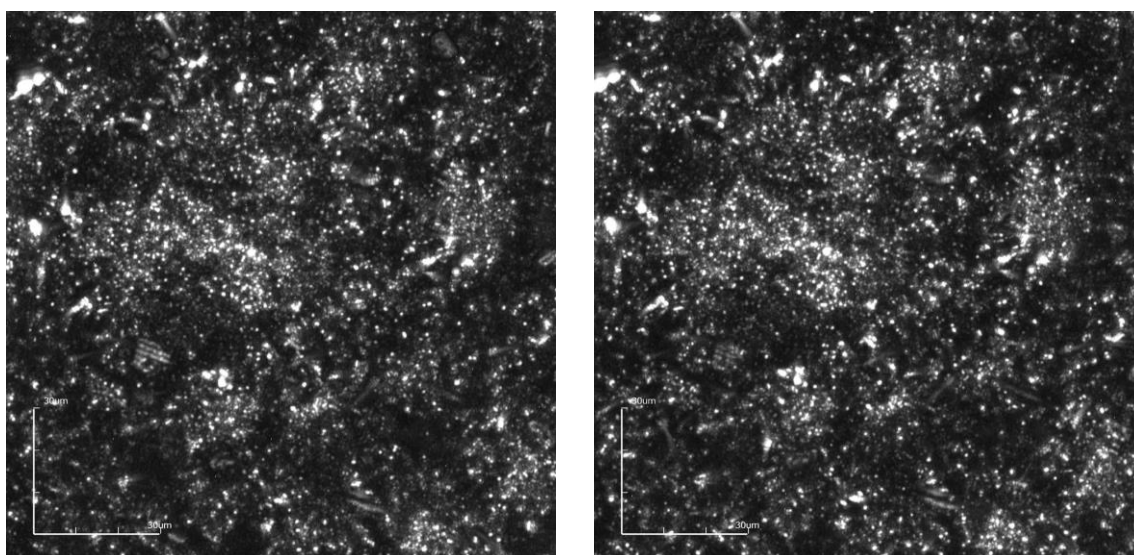
Pokud bychom sledovaly změny rozměrů největšího vytvořeného krystalu (viz série zachycená na snímcích 3.19 - 3.20), při dosažení prvního vybíjecího maxima dosahoval $8,3\text{ }\mu\text{m}$ v úhlopříčce. Během nabíjecí fáze byl pak zredukován na $8\text{ }\mu\text{m}$, ale při dalším cyklu již došlo k redukci jen na $12\text{ }\mu\text{m}$ (přičemž velikost krystalu při dosažení vybíjecího maxima záporné elektrody byla již $18\text{ }\mu\text{m}$). Na konci prvotní série hlubokých cyklů dosahoval v úhlopříčce krystal č.1 velikosti až $24\text{ }\mu\text{m}$, přičemž od prvního vybíjecího maxima došlo k jeho zdvojnásobení. Je pravděpodobné, že snížením potenciálové meze při nabíjení by se mohl síranový krystal výrazněji redukovat, nicméně tato změna by mohla vést na zvýšení plynování pracovní elektrody.



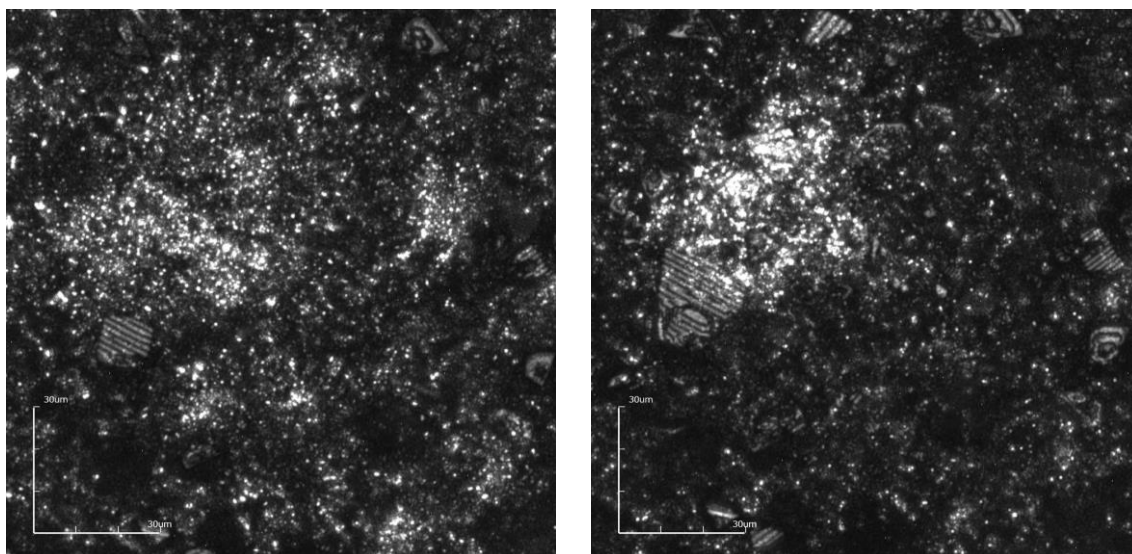
Obrázek 3.17 Potenciál záporné elektrody v průběhu prvotního cyklování. Vzataženo k ref. kadmiové elektrodě.



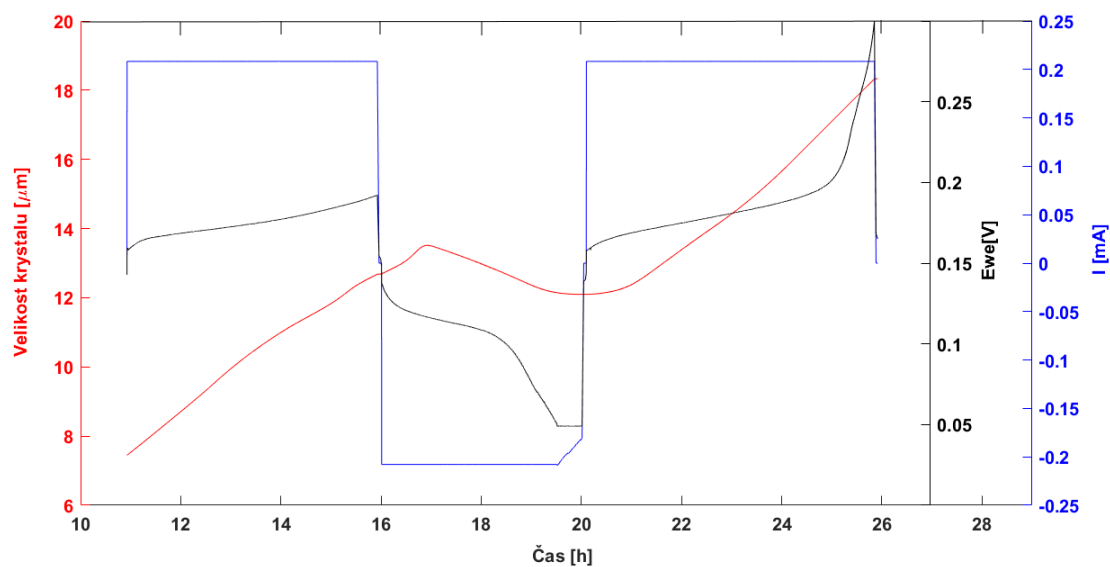
Obrázek 3.18 Povrch aktivní hmoty při dosažení prvního vybíjecího maxima záporné elektrody s vyznačenými místy, kde docházelo k začínající tvorbě síranových krystalů (vlevo), detail krystalu č.1 (vpravo)



Obrázek 3.19 Povrch aktivní hmoty při dosažení prvního vybíjecího maxima záporné elektrody (vlevo), po dosažení maximální nabíjecí meze (vpravo). Zvětšení objektivu 100.



Obrázek 3.20 Povrch aktivní hmoty při dosažení pátého nabíjecího maxima záporné elektrody (vlevo) a následné dosažení maximální vybíjecí meze (vpravo). Zvětšení objektivu 100.

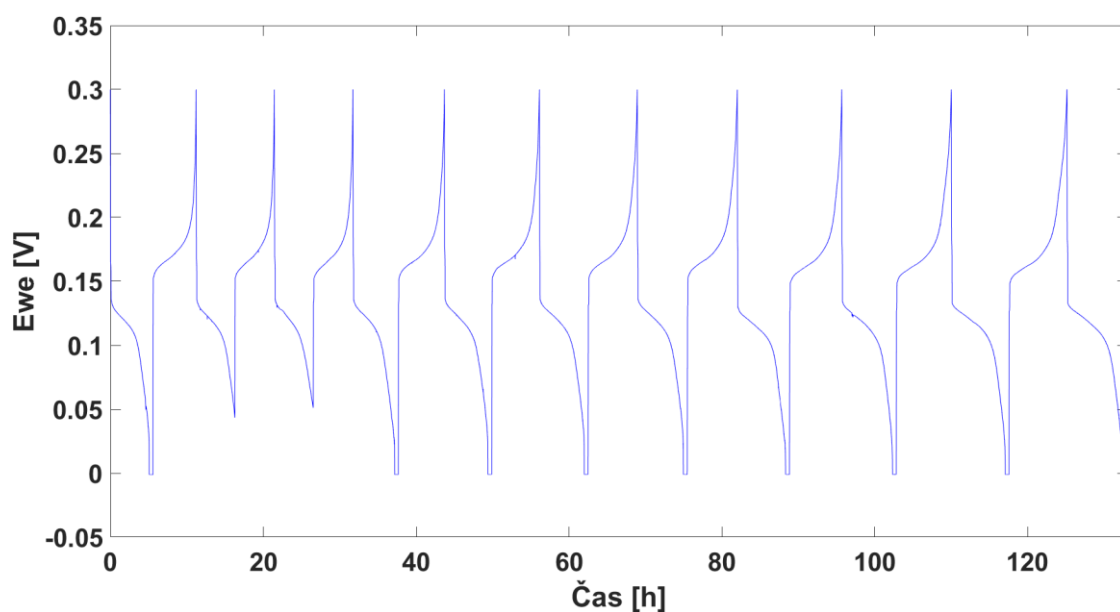


Obrázek 3.21 Velikost krystalu č.1 v průběhu cyklování (po dosažení 2. nabíjecího maxima), průběh potenciálu záporné elektrody vs Cd_{REF} a proudu

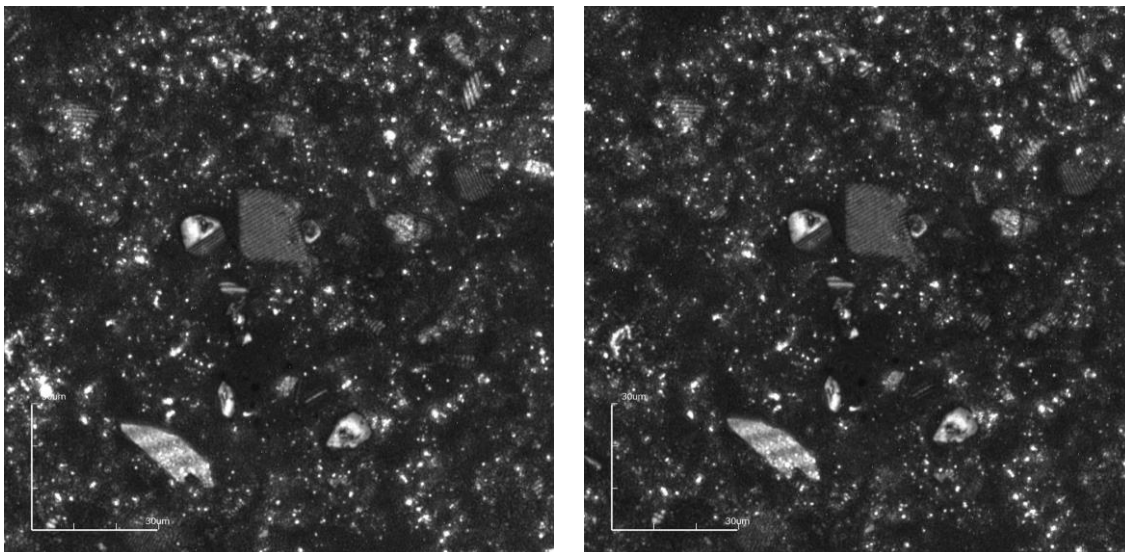
Pro následující hluboké cykly byla z důvodu tvorby velkých síranových krystalů snížena nabíjecí mez záporné elektrody na 0 V vs. Cd_{REF} (přesný průběh změny potenciálu v průběhu nabíjení a vybíjení během cyklů je patrný na Obrázku 3.22).

Po snížení maximálního napětí v průběhu nabíjení se již množství krystalů s přibývajícími hlubokými cykly nezvětšovalo, na krystalech byl patrný pouze jejich postupný růst. Díky konstruktivní interferenci vlnové délky laseru s mřížkovou konstantou krystalu docházelo při cyklování k posunu „pruhů“ na povrchu krystalu. Tento posun tmavých a světlých pruhů, tedy interferenčních minim a maxim, vypovídá o změnách (pohybu) sledované roviny díky jejímu růstu/rozpouštění. Z pořízených záznamů bylo zřejmé, že zatímco při redukci nebylo patrné výrazné rozpouštění, při oxidaci docházelo k posunu difrakčních pruhů, což naznačovalo růst těchto krystalů.

Potenciál olověné proti-elektrody vůči kadmiové referenční elektrodě dosahoval v největší hodnotě 2,52 V vs. Cd_{REF} a při vybíjecím maximu 0,137 V vs. Cd_{REF} .



Obrázek 3.22 Potenciál záporné elektrody v průběhu hlubokých cyklů. Vztaženo k ref. kadmiové elektrodě



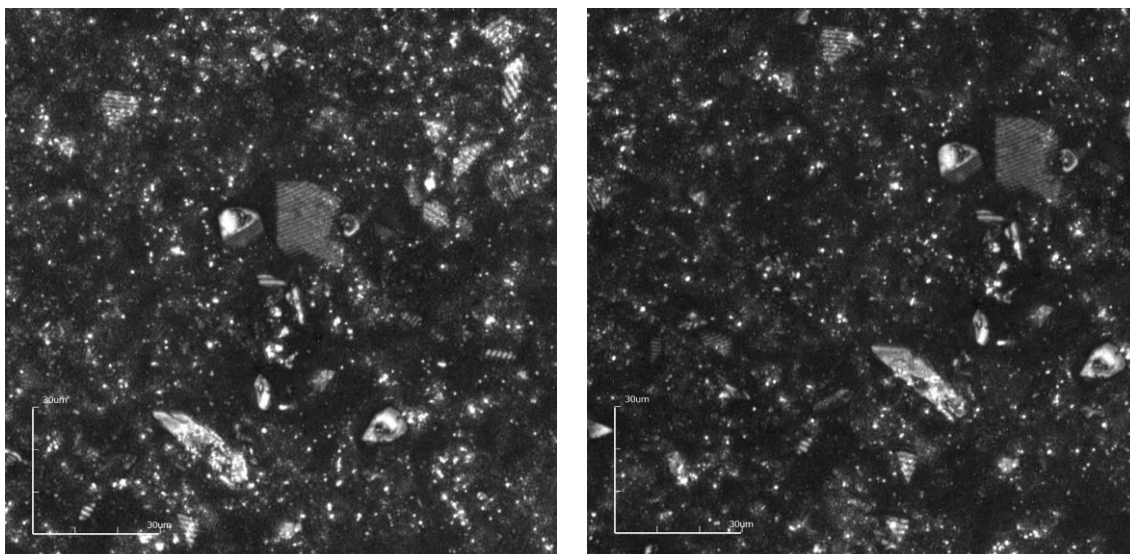
Obrázek 3.23 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody v průběhu 15. hlubokého cyklu v průběhu vybíjení elektrody s patrnou změnou výškových poměrů krystalu.

3.5 PSoC cykly

Po ukončení série hlubokých cyklů následovala série v PSoC režimu.

Článek bylo zapotřebí po ukončení série hlubokých cyklů vybit na 50 % SOC (vybíjení o polovinu hodnoty kapacity předchozího vybíjecího cyklu). Poté již následoval samotný PSoC režim, přičemž nabíjení probíhalo rychlostí 1 C, tedy velikostí proudu 1,560 A a vybíjení elektrody probíhalo rychlostí 0,998 C, tedy proudem 1,557 A (přičemž bylo uvažováno 150 mA/g aktivní hmoty). Jeden cyklus trval 56 sekund, přičemž nabíjecí i vybíjecí puls trval 25 sekund a poté následovaly vždy 3 sekundy stání. Limitní potenciál byl během cyklů nastaven na -0,4 V a 0,3 V vs Cd_{REF} .

Série v PSoC režimu byla ukončena po dosažení 9 tisíc cyklů z důvodu rychlého vybíjení záporné elektrody, kdy potenciál záporné elektrody rychle dosahoval maximální vybíjecí meze a článek postupně degradoval. Množství krystalů však v průběhu PSoC nadále nevzrůstalo, došlo opětovně pouze k určitému posuvu interferenčních minim a maxim, respektive k dalšímu růstu krystalů..



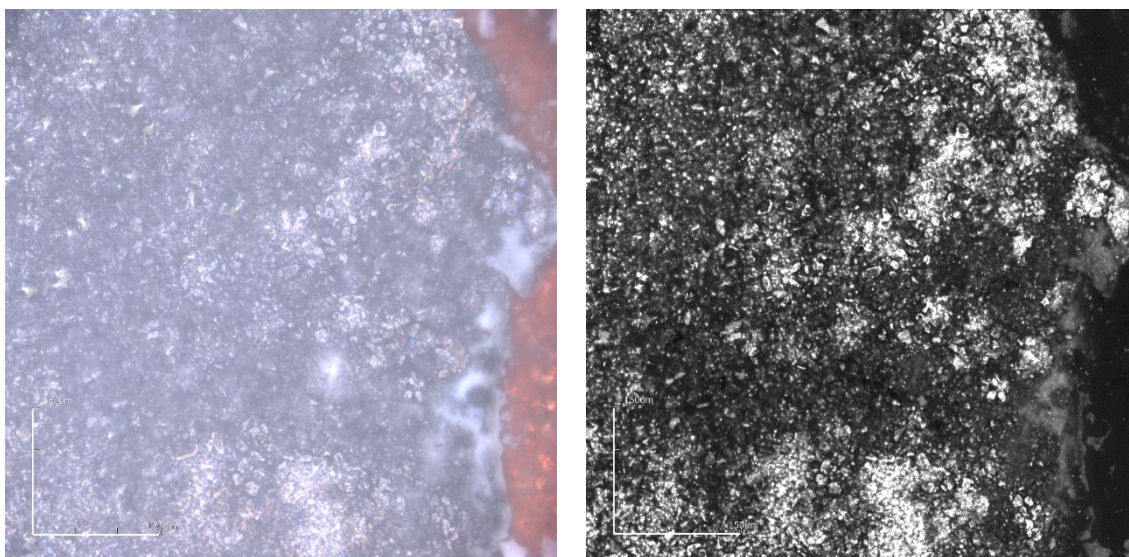
Obrázek 3.24 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody při započetí PSoC série (vlevo) a bezprostředně po ukončení (vpravo)

3.6 Desulfatace elektrody

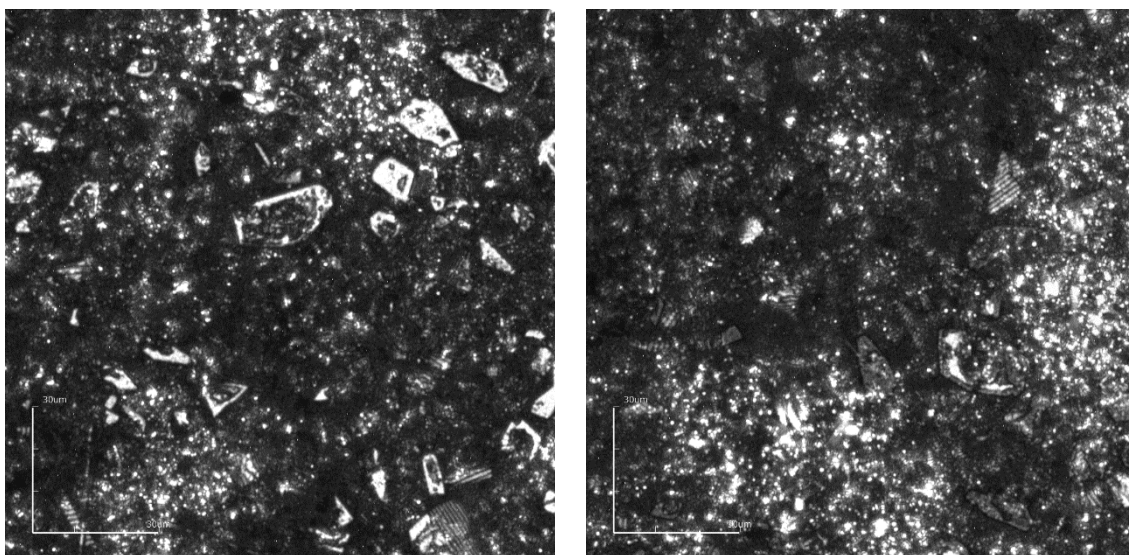
Z důvodu vytvoření velkých síranových krystalů během předcházejících sérií, následovala po PSoC režimu další fáze s cílem desulfatace elektrody. Článek byl podroben 3 hlubokým cyklům (se stejnými parametry jako při druhé sérii hlubokých cyklů), přičemž po dosažení 3. nabíjecího maxima záporné elektrody bylo toto maximum 24 hodin udržováno.

Při této sérii s cílem desulfatace elektrody se projevil odlišný průchod kyseliny sírové vytvořeným otvorem elektrodou. Přestože došlo k určité redukci vytvořených síranových krystalů, v okrajích elektrod vznikala nerovnoměrná výrazně lesklejší místa oproti středu elektrody, která značila pozůstatek velkých krystalů síranu olovnatého.

Na Obrázku 3.26 je pak patrný rozdíl středu elektrody oproti krajním částem. Zatímco ve středu již došlo k určité redukci velkých síranů, na krajích zůstávaly krystaly nepříliš redukované a ostře ohraničené.

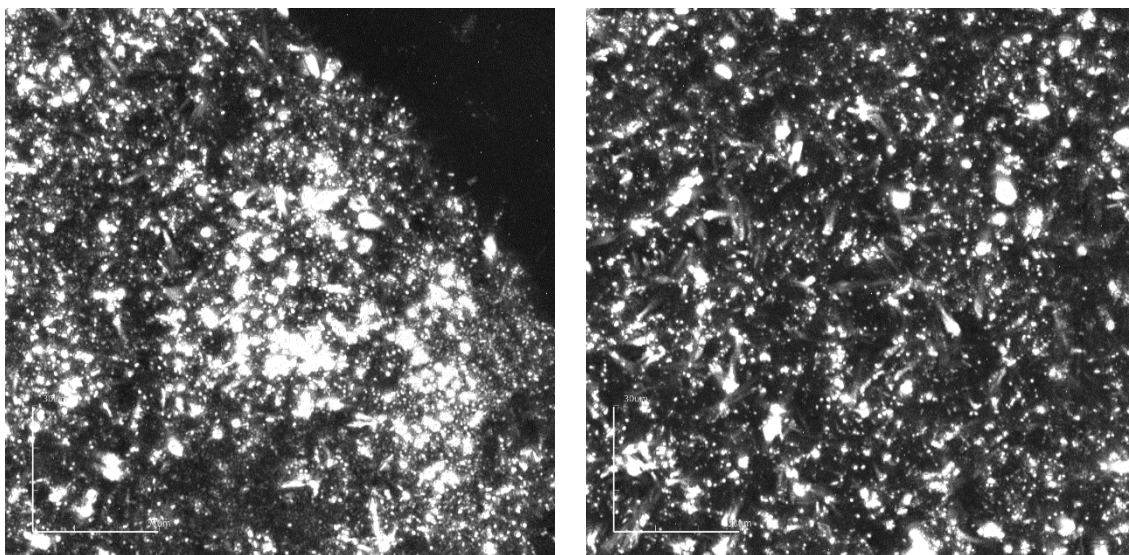


Obrázek 3.25 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody v krajní oblasti po udržování nabíjecího potenciálu 0 V vs Cd_{REF} . Zvětšení objektivu 20.



Obrázek 3.26 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody v krajní oblasti po udržování nabíjecího potenciálu 0 V vs Cd_{REF} (vlevo), ve středu průchodu (vpravo). Zvětšení objektivu 100.

Jelikož nedošlo k dostatečným změnám v rámci celé elektrody, byla série opakována se sníženou nabíjecí mezí, a to na $-0,05 \text{ V vs Cd}_{\text{REF}}$. Při tomto snížení nabíjecí meze již došlo k odstranění veškerých krystalů síranu olovnatého nadměrné velikosti ve všech částech elektrody.



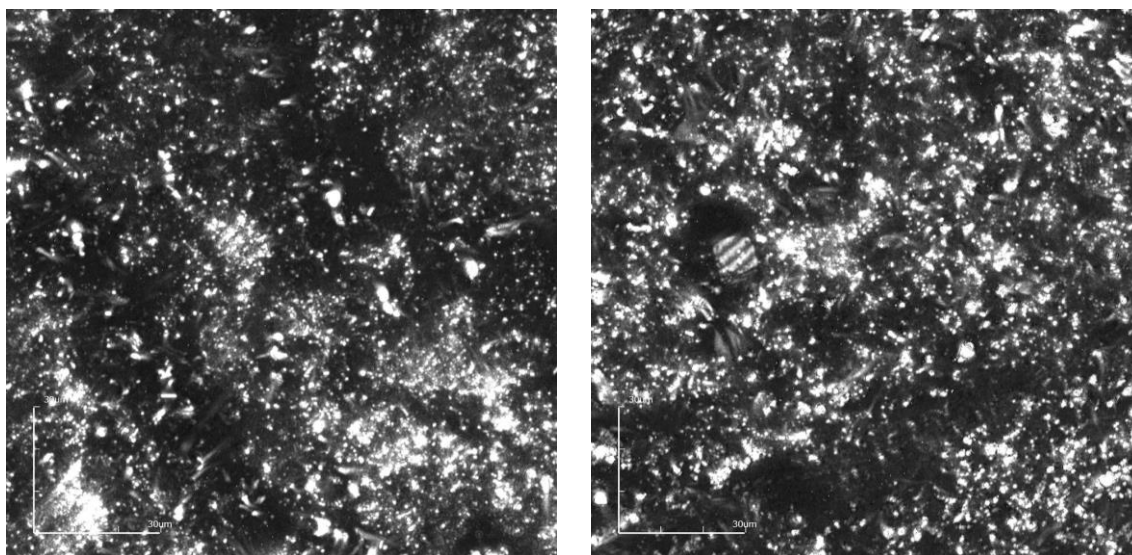
Obrázek 3.27 Povrch aktivní hmoty záporné elektrody v krajní oblasti po udržování nabíjecího potenciálu $-0,05 \text{ V vs Cd}_{\text{REF}}$ (vlevo), ve středu průchodu (vpravo). Zvětšení objektivu 100.

3.7 Hluboké cyklování II.

Po desulfataci elektrody následovala opětovně série hlubokých cyklů. Velikost proudu byla stejně jako v případě prvotních hlubokých cyklů nastavena na $0,208 \text{ A}$, přičemž vybíjecí mez záporné elektrody byla omezena na $0,3 \text{ V}$ a maximální nabíjecí potenciál na 0 V (přičemž po dosažení nabíjecího potenciálu byl tento potenciál 50 minut udržován).

Povrch záporné elektrody se v průběhu cyklů měnil nerovnoměrně. Největší rozdíl nastal opětovně zejména při porovnání středu elektrody a jejích okrajů. Jelikož na okrajích nedocházelo k dostatečným nabíjecím reakcím, docházelo postupně k vytvoření výraznějších krystalů síranu olovnatého, které se již s nabíjením záporné elektrody nedařilo dostatečně redukovat. Ve středu elektrody však po nabití došlo vždy k téměř úplné redukci velkých síranových krystalů.

Série hlubokých cyklů byla následně ukončena v důsledku nedostatečného utěsnění cely.



Obrázek 3.28 Povrch aktivní hmoty po ukončení série hlubokých cyklů při maximálním nabíjecím potenciálu záporné elektrody ve středu průchodu (vlevo) a v krajní oblasti elektrody (vpravo).

4. ZÁVĚR

Prvním z cílů bakalářské práce bylo teoretické seznámení s principy olověného akumulátoru, s degradačními mechanismy a s různými metodami sloužící pro prodloužení životnosti samotného olověného článku, a to zejména použití aditiv vhodných pro aktivní hmotu záporné elektrody. Součástí teoretické přípravy bylo také studium metod vhodných pro sledování a analýzu elektrochemických dějů na elektrodách sekundárních článků.

V rámci experimentální části bylo provedeno pozorování růstu krystalů síranu olovnatého pomocí laserového konfokálního mikroskopu. Pro tento účel bylo využito elektrochemické cely EL-CELL, která umožnila uchování článku v konfokálním mikroskopu při dosažení dostatečně malé pracovní vzdálenosti povrchu elektrody od objektivů. V první fázi experimentů bylo zapotřebí přizpůsobení in-situ koroznímu prostředí kyseliny sírové a hermetické utěsnění systému. Nejnáchylnější částí systému byla pak zejména oblast kadmiové referenční elektrody a píst s pružinkou, který sloužil pro nakontaktování proti-elektrody. Vzhledem ke koroznímu prostředí bylo nutné nalezení vhodné elektricky vodivé alternativy k původnímu pozlacenému pístu. Toho bylo dosaženo použitím 24 karátové zlaté plošky připevněné na plastové tělo pístu.

Z důvodu limitace elektrochemické cely a konfokálního mikroskopu bylo nutné navrhnout vhodnou geometrii elektrod, aby docházelo ve článku zejména k reakcím na odvrácené straně záporné elektrody, tedy svrchní, pozorované vrstvě. Zde bylo vytvořeno několik variant pracovní elektrody, jelikož nedocházelo k dostatečnému průchodu elektrolytu přes vytvořené průchody na svrchní část, což umožnilo průběh reakcí při cyklování pouze v omezené míře. Potřebného výsledku bylo dosaženo výrazným snížením množství aktivní hmoty záporné elektrody (10,4 mg), která byla nanášena pouze v oblasti jednoho kruhového průchodu. Další provedenou optimalizací bylo například mírné zakřivení elektrody, které umožnilo přiblížení pozorované části ke skleněnému okénku cely. To zajistilo dostatečně malou vzdálenost pozorovaného povrchu a možnost použití objektivu s krátkou pracovní vzdáleností, který umožňuje maximální rozlišení konfokálního mikroskopu s vysokým rozlišením detailů.

Hlavní část práce zahrnovala již samotné pozorování růstu krystalů síranu olovnatého v průběhu cyklování. V průběhu hlubokého vybíjení docházelo k postupnému růstu krystalů síranu olovnatého, přičemž nárůst těchto krystalů byl výrazný zejména při dosažení vybíjecího maxima záporné elektrody (konkrétní závislost růstu krystalu je zaznamenána na obrázku 3.21). Při následném přechodu článku do částečně nabitého stavu již nadále množství krystalů nezrůstalo a došlo pouze k posunu interferenčních maxim a minim, tedy k růstu již dříve vytvořených krystalů.

Z důvodu vytvoření velkého množství síranových krystalů v průběhu předcházejících experimentů, bylo pro další práci nutné provést desulfataci elektrody (více o průběhu desulfatace v kapitole 3.6). Vlivem dlouhodobého setrvání elektrody v nabitěm stavu, tak došlo k úplnému rozpuštění velkých krystalů síranu olovnatého. Při následné sérii hlubokých cyklů docházelo při vybíjení opětovně k postupnému růstu síranových krystalů. Při následném předchodu do nabitěho stavu však docházelo k jejich výrazné redukci. Tato redukce byla ovšem nerovnoměrná – a to zejména při porovnání středu elektrody s jejími okraji. Zatímco ve středu elektrody docházelo prakticky k úplné redukci, v okrajových částech elektrody zůstávaly jejich pozůstatky. Tyto zbylé krystaly však v porovnání s růstem v předchozích hlubokých cyklech dosahovaly velikosti do 10 μm a došlo tedy k výraznému zpomalení jejich růstu.

Využití konfokálního mikroskopu pro pozorování růstu krystalů přináší nové dosud nerealizované možnosti sledování procesu sulfatace a díky tomu možnost hlubšího porozumění dané problematice procesu sulfatace. Pro další pozorování by bylo vhodné provést další optimalizaci geometrie elektrod tak, aby bylo možné snímání přilehlé strany záporné elektrody k elektrodě pracovní. Za tímto účelem se nabízí realizovat jak pracovní, tak proti-elektodu v jedné rovině, což by mimo jiné umožnilo sledovat probíhající reakce na obou elektrodách současně.

LITERATURA

- [1] PAVLOV, Detchko. *Lead-acid batteries: science and technology : a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*. Amsterdam: Elsevier Science, 2011, 656 s. ISBN 978-0-444-52882-7.
- [2] VANĚK, J., P. KŘIVÁK a V. NOVÁK. *Alternativní zdroje energie*. Brno, 2006. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [3] ABRAHAM, P. *Impedanční měření olověného akumulátoru*. Brno, 2013, 109 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=69940. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Bača.
- [4] KLANER, P. *Vliv aditiv v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla*. Brno, 2012, 66 s. Dostupné také z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30298739.pdf>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Bača.
- [5] PŘÍVOZNÍK, T. *Vliv přitlaku a aditiv na životnost olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla*. Brno, 2012, 56 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=52891. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Křivík.
- [6] HAMMERBAUER, J. *Olověné akumulátory* [online]. [cit. 2020-11-28]. Dostupné z: <http://canov.jergym.cz/elektro/clanky2/olov.pdf>
- [7] LEXT OLS4100 *Industrial Laser Confocal Microscopes*. OLYMPUS [online]. [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.olympus-ims.com/cs/metrology/ols4100/>
- [8] CENEK, M. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [9] ZBOŽÍNEK, Š. *Vliv pulzního nabíjení na vlastnosti olověných akumulátorů*. Brno, 2013, 67 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=67768. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Křivík.
- [10] PAVLŮ, M. *Degradační mechanismy u olověných akumulátorů*. Brno, 2012, 68 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=59312. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Bača.

- [11] *How does the Lead Acid Battery Work?* Battery University [online]. 2011, 2019 [cit. 2020-11-10]. Dostupné z:
https://batteryuniversity.com/learn/article/lead_based_batteries
- [12] ŠEBESTA, F. *Trendy ve vývoji hybridních vozidel*. Brno, 2013, 35 s. Dostupné také z:
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=64625.
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Bakalářská práce. Vedoucí práce Josef Štětina.
- [13] *Transmission Electron Microscopy vs Scanning Electron Microscopy*. ThermoFisher Scientific [online]. [cit. 2021-5-28]. Dostupné z:
<https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html>
- [14] ZIMÁKOVÁ, J. *Mikroskopická pozorování struktur aktivní hmoty záporné elektrody olověného akumulátoru*. Brno, 2020, 104 s. Dostupné také z:
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=217007.
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Dizertační práce. Vedoucí práce Petr Bača.
- [15] TICHÁČEK, J., E. KORYTIAKOVÁ. *Difrakce elektronů v krystalech a zobrazení atomů* [online]. [cit. 2021-5-28]. Dostupné z:
<http://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2010/cd/prispevky/sbpdf/difrel.pdf>
- [16] ZESIKOVÁ, R. *Mikroskopie atomárních sil biologických materiálů*. Pardubice, 2012, 52 s. Dostupné také z:
https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/47478/ZeiskovaR_Mikroskopie%20atomarnich_MV_2012.pdf?sequence=2&isAllowed=y. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Bakalářská práce. Vedoucí práce Miroslav Vlček.
- [17] MARCONI. *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení: aneb letem světem startovacích olověných akumulátorů* [online]. 2008 [cit. 2020-11-28]. Dostupné z:
https://www.skola-auto.cz/wp-content/uploads/2019/06/Lux_Akumulatory.pdf
- [18] *Gel Lead Acid Battery*. Battery University [online]. 2012, 2017 [cit. 2020-11-10]. Dostupné z:
https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/bu_201b_gel_lead_acid_battery
- [19] *Absorbent Glass Mat (AGM)*. Battery University [online]. 2012, 2020 [cit. 2020-11-10]. Dostupné z:
https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/absorbent_glass_mat_agm
- [20] CVANIGA, T. *Vliv skelných vláken jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru*. Brno, 2017, 47 s. Dostupné také z:
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=151603.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Bača.

- [21] MOSELEY, P. T. *Journal of Energy Storage* 19: *Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead-acid battery: A review of progress*. 2018, 272 - 290. Amsterdam: Elsevier Ltd.. ISSN 2352-152X.
- [22] EL-CELL: ECC-Opto-Std. In: *Electrochemical test equipment* [online]. b.r. [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://el-cell.com/products/test-cells/optical-test-cells/ecc-opto-std>
- [23] EL-CELL: ECC-Opto-Std. In: *Electrochemical test equipment* [online]. b.r. [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://el-cell.com/products/test-cells/optical-test-cells/ecc-opto-std/#1489590870146-80461bed-122c>
- [24] MLÝNEK, M. *Zkoumání vlivu oxidu titaničitého na vlastnosti olověných akumulátorů*. Brno, 2012, 39 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=69353&fbclid=IwAR1wYzJgsDptewApvi2z4gQ4FQvg5iXa_qE9g9hcV_i7dqlteqEhYkB yjtw. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Bača.
- [25] BILKO, R. *Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu hybridních elektrických vozidel*. Brno, 2014, 91 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88956. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Bača.
- [26] BAČA, P. a P. KŘIVÍK. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE* 10: *Negative Lead-Acid Battery Electrodes Doped with Glass Fibres*. 2015, 2206-2219.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

AFM	Atomic Force microscopy, mikroskopie atomárních sil
AGM	Absorbed Glass Matt, typ akumulátoru mající elektrolyt nasáknutý v separátoru
AH	Aktivní hmota
Cd _{REF}	Kadmiová referenční elektroda
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy, laserová konfokální mikroskopie
CE	Counter Electrode, protielektroda
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope, Enviromentální rastrovací elektronová mikroskopie
HEV	Hybridní elektrické vozidlo
PCL	Premature Capacitty Loss, předčasná ztráta kapacity
PSoC	Partial State of Charge – režim částečného nabití
REF	Reference Electrode, referenční elektroda
RTG	Rentgenové záření
SEM	Scanning Electron Microscopy, Rastrovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmission electron microscopy, Transmisní elektronová mikroskopie
VRLA	Valve Regulated Lead Acid, bezúdržbový akumulátor
WE	Working electrode, pracovní elektroda
XRD	X-ray diffraction, rentgenová difrakce

Symboly:

θ	difrakční úhel	(°)
λ	vlnová délka	(m)
at%	atomic percentage, atomové procento	(%)
d	vzdálenost meziatomárních rovin	(m)
hm%	hmotnostní procento (též wt%)	(%)
n	řád interference	(-)